KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT
EINSCHLIESSLICH DER MAKROMOLEKULAREN SUBSTANZEN

Zur Zeit vereinigt mit den Kolloid-Beiheften. Organ f. d. Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft

Herausgegeben von

F. HORST MÜLLER — MARBURG/LAHN
JOACHIM STAUFF — FRANKFURT/MAIN

Referatenteil: **E. ÜHLEIN**, Frankfurt a. M. · Patentteil: **J. REITSTÖTTER**, München

Band 165 | August 1959 | Heft 2

INHALT

Originalarbeiten

Aus dem Physikalischen Laboratorium Mosbach

Brüche, E. und *K.-J. Schulze*, Das Goldschlägerhäutchen (mit 12 Abbildungen) 143

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Bulgarischen Akademie der Wissenschaften Sofia (Bulgarien)

Scheludko, A. und *D. Exerowa*, Über den elektrostatischen Druck in Schaumfilmen aus wässerigen Elektrolytlösungen (mit 1 Abbildung und 1 Tabelle) 148

Aus dem Anorganisch-Wissenschaftlichen Laboratorium der Farbenfabrik Wolfen; Wolfen, Kr. Bitterfeld

Wolf, F. und *H. Beyer*, Über Beziehungen zwischen Herstellungsbedingungen und Oberflächenstrukturen von Kieselgelen (mit 4 Abbildungen und 2 Tabellen) 151

From the Physical Chemistry Laboratory Y. Wall & Sons Ltd. London (Great Britain)

Sherman, P., The Influence of Emulsifying Agent Concentration on Emulsion Viscosity (with 8 figures) 156

Aus dem Forschungslabor Momotani-Juntenkan, Ichioka Osaka und dem Chemischen Institut der Osaka Universität, Nakanosima Osaka (Japan)

Saito, Shuji und *Hirotaka Hirata*, Die Untersuchung der Adsorptionskomplexe von Polymeren mit grenzflächenaktiven Substanzen. III (mit 9 Abbildungen) 162

Fortsetzung siehe 2. Umschlagseite

DR. DIETRICH STEINKOPFF VERLAG · DARMSTADT

Mit 38 Abbildungen in 39 Einzeldarstellungen und 5 Tabellen

Postverlagsort: Darmstadt

INHALT (Fortsetzung)

Aus dem Government Chemical Industrial Research Institute, Hatagaya, Shibuya-ku, Tokyo (Japan)

Suzuki, Sho, Elektronenmikroskopische Untersuchungen an $Fe(OH)_3$ und $Al(OH)_3$, über 100 °C in Gegenwart von Wasser erwärmt (mit 4 Abbildungen in 5 Einzeldarstellungen und 1 Tabelle) 168

Wissenschaftliche Kurzberichte

Aus dem Institut für galenische Pharmazie der Universität Brünn ČSR)

Žáček, Hubert, Zur Dispersibilität von pulverförmigen Arzneistoffsubstanzen (mit 1 Tabelle) . 170

Buchbesprechungen 171

Zur Besprechung eingegangene Bücher 177

Referate 178

In Kürze erscheint:

Prinzipien des chemischen Gleichgewichts

Eine Thermodynamik für Chemiker und Chemie-Ingenieure

Von Prof. Dr. **K. Denbigh** (Edinburgh und Cambridge)

Autorisierte Übersetzung von Dr. **K. J. Oel** (Göttingen) · Mit einem Geleitwort von Prof. Dr. **W. Jost** (Göttingen) · XVIII, 474 Seiten mit 47 Abb. u. 15 Tab. 1959. Ganzleinen DM 50,—

Aus dem Inhalt:

I. Die Grundlagen der Thermodynamik

1. Erster und zweiter Hauptsatz – 2. Hilfsfunktionen und Gleichgewichtsbedingungen

II. Reaktions- und Phasengleichgewichte

3. Thermodynamik der Gase – 4. Reaktionsgleichgewicht bei Gasen – 5. Die Phasenregel – 6. Phasengleichgewichte im Einkomponenten-System – 7. Allgemeine Eigenschaften der Lösungen und die Gleichung von Gibbs-Duhem – 8. Ideale Lösungen – 9. Nicht-ideale Lösungen – 10. Reaktionsgleichgewichte in Lösungen. Elektrolyte

III. Thermodynamik und Molekularstruktur der Materie

11. Die statistische Bedeutung von Entropie und freier Energie – 12. Die Zustandssumme für ein ideales Gas – 13. Ideale Kristalle und der dritte Hauptsatz – 14. Reguläre Lösungen und Adsorption – 15. Beziehungen zwischen chemischem Gleichgewicht und chemischer Kinetik.

Anhang: Lösung der Übungsaufgaben – Namen- und Sachregister

DR. DIETRICH STEINKOPFF VERLAG · DARMSTADT

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**

Band 165 August 1959 Heft 2

*Aus dem Physikalischen Laboratorium Mosbach**)

Das Goldschlägerhäutchen

Von E. Brüche und K.-J. Schulze

Mit 12 Abbildungen

(Eingegangen am 9. Mai 1959)

Goldblatt-Herstellung: In unserem Institut, in dem vorzugsweise elektronenmikroskopische Grundlagenforschung bei Problemgruppen getrieben wird, die mit Anwendungen mehr oder minder zusammenhängen, wird seit einiger Zeit das Verfahren der Goldblatt-Herstellung studiert. Dieses Verfahren ist Jahrtausende alt und wird seit Jahrhunderten in praktisch gleicher Weise nach handwerklichen Erfahrungsregeln betrieben.

Goldfolie von einigen Hundertstel Millimetern Stärke wird in etwa 5×5 cm großen Stücken zwischen Häutchen zu den handelsüblichen Folien von 0,1 μ Dicke ausgeschlagen. Einzelheiten über die Fertigung vgl. z. B. (1).

Goldblatt-Struktur: Betrachtet man das fertige Goldblatt von 0,1 μ Stärke im Elektronenmikroskop bei Durchsicht, so erhält man charakteristische quadratische und rechteckige Strukturen. Sie werden deutlicher, wenn man durch besondere Maßnahmen das Goldblatt etwa auf ein Fünftel der Stärke technischen Blattgoldes bringt. Ein Stück einer solchen Folie von etwa 200 mμ dickem Blattgold zeigt Abb. 1. Die Innenstrukturen sind, bis auf einige dem Rand parallel laufende Bänder, Interferenz-Erscheinungen („Interferenzschlieren"), die nicht geometrisch mit dem Folienstück fest verbunden sind, sondern sich mit der Neigung des Blattes ändern. Die rechteckige Umrandung und die feststehenden, parallel zum Rande verlaufenden „Trennungsgeraden", an denen das Blattgold leicht spaltet, weisen auf den Gitteraufbau mit der 100-Ebene in der Beobachtungsebene (senkrecht zur Schlagrichtung) hin. Beugungsuntersuchung bestätigt die Annahme, daß die Würfelebene in der Ausdehnungsrichtung des Plättchens liegt. Genauere Untersuchung führt darauf, daß die „Trennungsgeraden" mit Stapelfehlern im Zusammenhang stehen, und man kann bei hoher elektronenmikroskopischer Vergrößerung beobachten, wie sich Versetzungen längs dieser Bänder fortbewegen (Abb. 2).

Alle diese Studien sind nur möglich, weil das Goldblatt so dünn ist, daß es bei *Durchstrahlung* im Elektronenmikroskop untersucht werden kann. In der Praxis der Goldschlägerei interessiert die geringe Dicke nur, weil dann die Materialkosten gering sind.

Abb. 1. Isoliertes Blattgold-Plättchen von etwa 200 mμ Dicke (Negativ-Kopie)

Allerdings hat es wirtschaftlich keinen Sinn, die Dickenreduktion unter 0,1 μ zu treiben, da sonst der zusätzliche Arbeitsaufwand die reduzierten Materialkosten übersteigt und die Folie zu empfindlich wird. Aber bereits die Reduktion der Dicke von einigen μ auf 0,1 μ ist schwierig; in ihr besteht die Kunst des Goldschlagens.

Goldschlägerhäutchen: Die letzte Reduktion des Goldblattes gelingt bisher nur mit Hilfe der echten Goldschlägerhäutchen als Zwi-

*) Angeschlossen der Arbeitsgemeinschaft Industrieller Forschungsvereinigungen.

schenlage zwischen den Goldfolien. Die Verwendung von Darmhaut (Ochsenblinddarm) und die Tatsache, daß Schlagversuchen mit anderen, insbesondere künstlichen Häuten der Erfolg vorerst versagt geblieben ist, läßt vermuten, daß der Aufbau der gleicherweise festen und elastischen Darmhaut für die Wirkungsweise als Zwischenlage zwischen den Goldfolien beim Schlagen entscheidend ist.

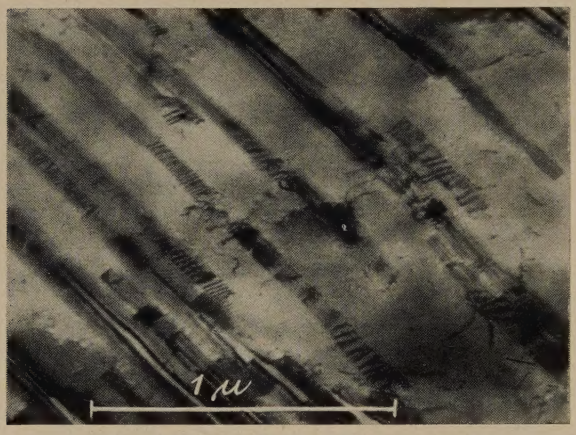


Abb. 2. Stapelfehler und Versetzungen in einer Blattgoldfolie

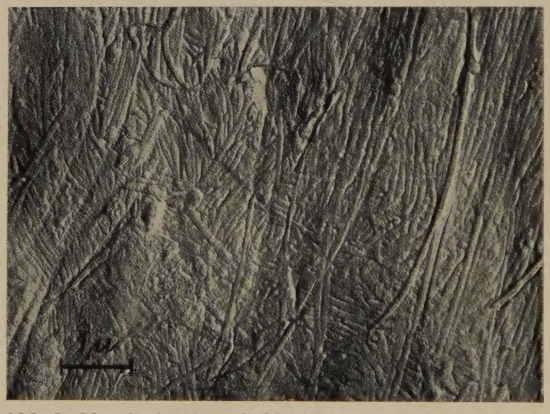


Abb. 3. Oberfläche einer Goldschlägerhaut aus der Praxis

Wir haben zur Klärung dieser Fragen Goldschlägerhaut von mehreren Goldschlägereien erbeten und sie in verschiedenen Stadien der Herstellung, Bearbeitung und Benutzungsdauer elektronenmikroskopisch untersucht. Die Abbildung erfolgte in der üblichen Weise über einen Oberflächenabdruck, der schräg bedampft wurde und so die bekannten plastischen Bilder ergab.

Bei der Darstellung der Untersuchungen sei von der fertigen, bewährten Goldschlägerhaut ausgegangen und versucht, das Charakteristische zu erkennen und Schlüsse über Ersatzstoffe zu ziehen.

Goldschlägerhaut aus der Praxis: Die Goldschlägerhaut aus der Praxis, die untersucht wurde, besteht aus zwei Lagen gereinigtem Ochsenblinddarm, die feucht aufeinandergelegt werden und so beim Trocknen verkleben. Die Oberfläche der Doppelhaut wird nochmals geschabt und gereinigt. Dann wird sie mit einem lackartigen Anstrich (Firmengeheimnis) versehen, wodurch sie glatt und glänzend wird. Sie erinnert an sehr feines gefettetes Japanpapier, ist leicht wellig und durchscheinend. Ihre Dicke liegt in der Größenordnung von 0,01 mm.

Daß eine solche präparierte Haut etwas Besonderes an der Oberfläche zeigt, ist kaum zu erwarten, denn die Lackschicht wird die Einzelheiten der ursprünglichen Oberflächenstruktur überdecken. Dem entspricht die Beobachtung, die eine mehr oder minder glatte Oberfläche erkennen läßt. Gelegentlich tritt jedoch trotz der Lackschicht, die in diesen Fällen offenbar besonders dünn ist, die Struktur der Blinddarmschicht darunter hervor (Abb. 3). Es zeigen sich die von Kollagenfibrillen her bekannten Fasern mit der typischen Querstruktur, die hier jedoch von der Lackhaut verklebt und geglättet wird. Gelegentlich erhält man im Bild Bezirke der Goldschlägerhaut, bei denen der Lackanstrich ausgesetzt zu haben scheint (Abb. 4). Hier liegen beschichtete und unbeschichtete Bezirke unmittelbar nebeneinander, und unter Umständen legen sich einzelne Fasern der Darmhaut über den beschichteten Bezirk und werden so als Einzelindividuen beobachtbar. Es sind offenbar Zylinder, die aus Scheiben von größerem und kleinerem Durchmesser

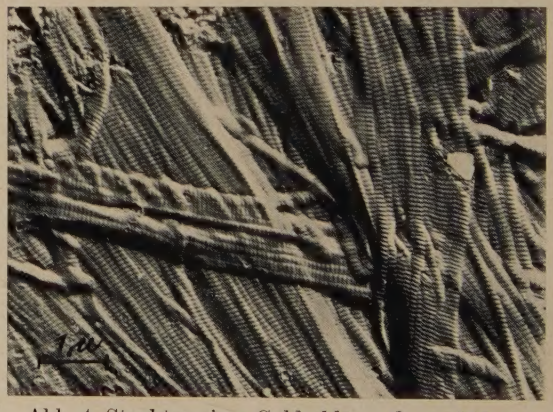


Abb. 4. Struktur eines Goldschläger-Quetschblatts

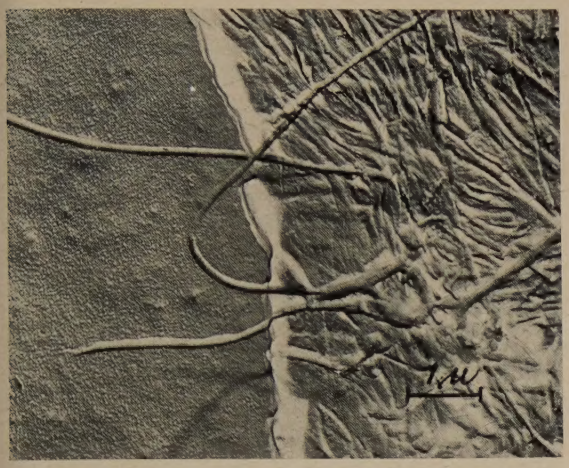


Abb. 5. Lackgrenze auf einer Goldschlägerhaut mit einzelnen Fasern

handelt, die aber hier als grobe Bündel von vielen Einzelfasern übereinanderliegen (Abb. 5). Diese Bündel bilden Fasern von einigen μ Dicke, wodurch die rauhe Oberfläche bedingt ist, die sich beim Schlagprozeß dann der Goldfolie mitteilt.

Unpräparierter Ochsenblinddarm: An Stelle von technischer Goldschlägerhaut betrachten wir nun frischen Ochsenblinddarm, der gewaschen und getrocknet beiderseitig abgebildet wurde. Die so erhaltene Folie ist ebenfalls durchscheinend und erinnert an feinstes Pergamentpapier. Ihre Dicke lag um 5 μ. Die Aufnahmen der Folienoberfläche zeigen die erwarteten Strukturen, wie sie von der Goldschlägerhaut bereits bekannt sind (Abb. 6).

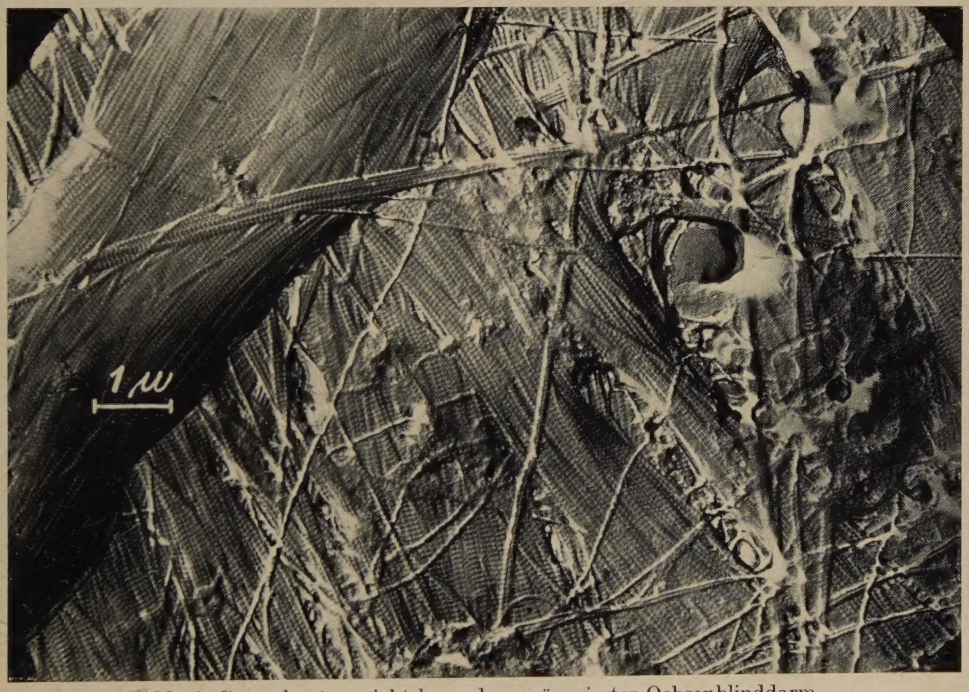


Abb. 6. Getrockneter, nicht besonders präparierter Ochsenblinddarm

aufgebaut sind, wie es *Schmitt* und Mitarb. (2) sowie *Wolpers* (3) erkannt haben.

Im Gegensatz zu diesen geglätteten Goldschlägerhäuten, mit denen man dünnes glattes Blattgold herstellen will, gibt es auch das sogenannte Quetschblatt, ein wesentlich gröberer, undurchsichtiger Stoff von filterpapierartiger Oberfläche. Die Dicke der untersuchten Probe wurde zu 40 ± 5 μ ermittelt. Quetschblatt dient dazu, grobes, mattes Blattgold herzustellen.

Die Untersuchung dieses Materials zeigte, daß es sich ebenfalls um Kollagenfibrillen

Für die Kenntnis der Fasern ist noch die Periode der Streifung von Interesse, die zu 180 mμ ermittelt wurde. Als Vergleich sei an die Periode von Kollagen des Rattenschwanzes erinnert, die *Wyckhoff* und *Corey* (4) zu 64 mμ maßen und an die Periode der Trichocysten von Parametium, die *Beyersdorfer* (5) in unserem Vorgängerinstitut ebenfalls mit 64 mμ ermittelte, während *Jakus* (6) bei dem Protein des Schlauches neuerdings 55 mμ fand. Bei Muskelfasern von Mollusken maßen *Hall*, *Jakus* und *Schmitt* (7) 14,5 mμ. Kürzlich haben *Hess*, *Mahl* und *Gütter* (8) Unter-

suchungen auch an synthetischen Fasern durchgeführt, nachdem *Hess* und *Kiessig* (8) bereits früher mit Röntgenstrahlen Periodizitäten in solchen Fasern (Polyamiden, Polyestern, Polyvinylalkohol u. a.) festgestellt hatten. Nach Kontrastierung ergaben sich auch hier Periodizitäten im Elektronenmikroskop mit einer großen Periode zwischen 50 und 80 mμ sowie Unterperioden.

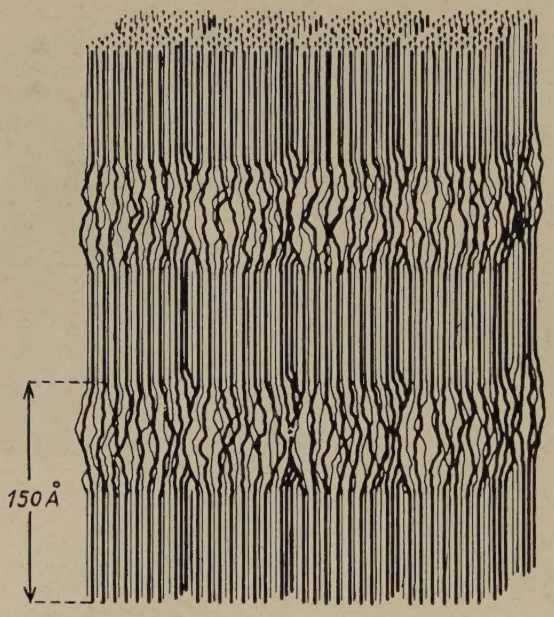


Abb. 7. Aufbau von Zellgewebe mit Perioden (nach *Hess* und Mitarb.)

Zwischen diesen verschiedenen Fasern, für die alle der Aufbau mit Perioden typisch ist, liegt auch die Faser des Ochsenblinddarms. Wir werden daher auch für sie die von *Hess* und Mitarb. (8) angenommene Struktur der Elementarfibrille aus Mizellarsträngen annehmen können (Abb. 7).

Ergänzend sei noch eine Aufnahme hinzugefügt (Abb. 8), die die Aufspaltung einzelner Fasern am Ende zeigt. Diese Abbildung dürfte besonders den Biologen interessieren.

Diese Aufnahme – und noch mehr Abb. 12 – sind präparativ bemerkenswert. Wie bei allen Abbildungen dieser Arbeit wurde auch hier das Kohleabdruckverfahren verwendet. Dazu wurde die abzubildende Oberfläche mit einem Kunststoff übergossen (Palavit) und nach Erhärten von diesem abgehoben, wobei einige Fasern (in den Abbildungen weiß) an der Abdruckmatrize hängengeblieben waren. Nach Bedampfung der Oberfläche mit Kohlenstoff zur Herstellung der tragenden Kohlehaut, Auflösung der Kunststoffmaterie und Schrägbeschattung zur Kontrasterhöhung erhält man dann Bilder, die außer der Abdruckfolie auch die Bruchteile des Originalpräparates – im vorliegenden Falle also einzelne bedampfte Fasern – zeigen. Stereo-Aufnahmen solcher Objekte lassen die Verschlingungen und Windungen der Fasern in den Einzelheiten erkennen. Aber auch die Einzelbilder geben infolge des Schattenwurfs der hoch über die Abdruckfläche hinausstehenden einzelnen Fasern bereits einen plastischen Eindruck.

Goldschlägerhaut: Die Goldschlägerhaut ist nach den vorstehenden Ergebnissen eine Schicht neben- und übereinanderliegender Fibrillen großer Elastizität. Bei einer Dicke des einzelnen Faserzylinders von etwa 0,05 μ

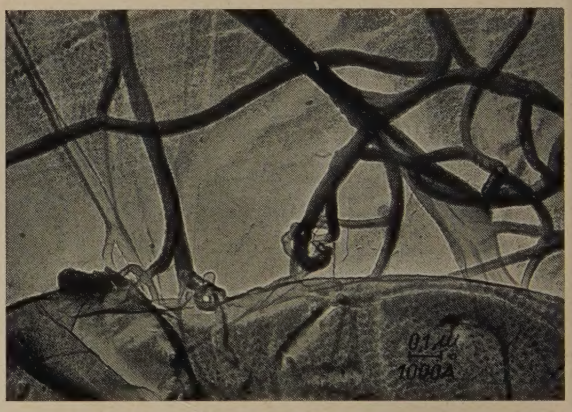


Abb. 8. Aufspaltung einzelner Gewebefasern an den Enden

und Strängen bis zu einigen μ Dicke setzt sich die Haut von etwa 10 μ Stärke aus sehr vielen Strängen und Einzelfasern neben- und übereinander zusammen. Sie bilden zusammen eine Art Schaumgummikissen, das frei von harten Bestandteilen so aufgebaut ist, daß die äußeren Kräfte beim Schlagen des Goldblatts ausreichend verteilt werden.

Wird die Goldschlägerhaut längere Zeit benutzt, so zeigt sie, abgesehen von Rissen, die sich bilden können, in der Mitte eine erhebliche Dehnung. Die Haut ist jetzt nicht mehr eben, sondern hat im Mittelbezirk kreisförmige Wellen bekommen, ein Beweis dafür, daß die Blätter in der Mitte stärker als am Rande beansprucht werden. Das hat seinen Grund darin, daß die Goldblätter beim Einlegen in das Paket nur die Mitte erfüllen und sich erst im Laufe des Schlagprozesses zum Rande des Paketes ausdehnen. Obwohl die Mitte der Blätter schließlich etwas ausgeweitet ist, zeigt sich doch, wieviel elastischer die Folie gegenüber dem Goldblatt ist, das in-

zwischen sich fortlaufend plastisch verformend und auf dem eingebrachten Fasergips rutschend sich bis zum Rande der Goldschlägerhaut hin ausgebreitet hat.

Künstliche Goldschlägerhaut: Man hat immer wieder versucht, einfacher zu gewinnendes und billigeres Material als Goldschlägerhaut zu verwenden. Im Mittelalter verwendete man auch blanke Metallfolien als Zwischenlage zwischen den Goldblättern, aber man erreicht auf diese Weise nicht die gleiche Feinheit wie bei Goldschlägerhaut. Außerdem sind die Zwischenlagen zu dick, um gleichzeitig genügend viel Goldblatt schlagen zu können.

Man hat Papier als Ersatz zu nehmen versucht, aber es scheint, daß bereits die oft eingelagerten harten Bestandteile die Verwendung unmöglich machen, wenn man sehr dünnes Blattgold erhalten will. Außerdem ist die Elastizität nicht ausreichend, das Papier wird zerstört.

Auch dünne Kunststoffolien haben bisher keinen Erfolg gebracht. Dabei zeigen die Fasern aufgeschlagener Folien aus Kunststoffen nach *Hess* und Mitarb. (8) einen ganz ähnlichen Aufbau wie die oben erwähnten biologischen Fasern. Wir haben die Oberfläche geschlossener technischer Folien abgebildet (Abb. 9). Es ergaben sich Strukturen, die sich von denen des Ochsenblinddarms grundsätzlich unterscheiden.

Abb. 9. Oberfläche einer Kunststoffolie

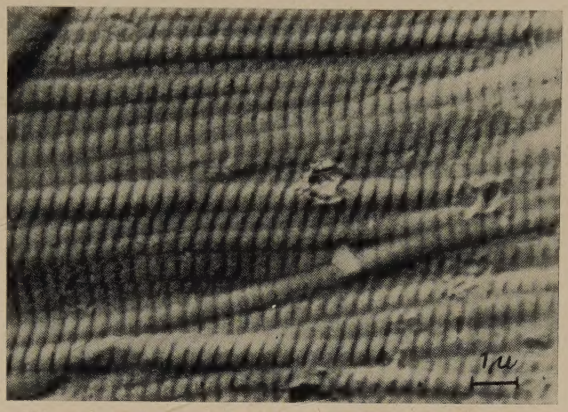


Abb. 10. Ordnung der Schichtung von Gewebefasern

Abb. 11. Künstlich auf der Basis organischer Grundsubstanz hergestellte Folie

Abb. 12. Wie in Abb. 11, aber in hoher Vergrößerung

Es gibt jedoch halbkünstliche Erzeugnisse (z. B. Naturin), die bessere Ergebnisse erwarten lassen. Zur Herstellung künstlicher Därme werden wässerige Suspensionen von Kollagenfibrillen benutzt, die durch Zerkleinerung von tierischem Bindegewebe erhalten werden. Beim Eintrocknen der Suspensionen lagern sich die Fasern wieder so, wie sie im natürlichen Gewebe geordnet sind. Schon *Beyersdorfer* (5) hatte bei den Schläuchen der Trichocysten bemerkt, daß sich die einzelnen Plättchen aneinander anpassen (Abb. 10). *Wohlfarth-Bottermann* (9) haben

gezeigt, daß diese geordnete Zusammenlagerung auch bei rekristallisiertem Kollagen erfolgt.

Zur Untersuchung werden Folien aus organischer Grundsubstanz von den Freudenberg-Werken benutzt. Es standen zwei Folien verschiedener Dicke zur Verfügung, deren dünnere schon äußerlich dem technischen Goldschlägerhäutchen sehr ähnlich sahen. Bei der Abbildung ergab sich die Bestätigung, daß dieses künstliche Erzeugnis dem natürlichen Blinddarm entspricht (Abb. 11 und 12).

Wir danken der Arbeitsgemeinschaft für Elektronenoptik und den Wirtschaftsministerien des Bundes und des Landes Baden-Württemberg für die Unterstützung unserer Untersuchungen.

Zusammenfassung

Es werden natürliche und künstliche Goldschlägerhaut sowie Ochsenblinddarm elektronenmikroskopisch untersucht. Die echte Goldschlägerhaut, die etwa 100-mal so dick wie dünnstes technisches Blattgold ist, besteht aus Bündeln von Fibrillen, deren Querstreifung eine Periode von 180 mμ ergab. Die sehr große Elastizität und die Freiheit von harten Einschlüssen lassen es verständlich erscheinen, daß bisher kein brauchbarer Ersatzstoff gefunden wurde. Es wird auf die Möglichkeit aufmerksam gemacht, daß vielleicht halbkünstliche Erzeugnisse aus tierischem Bindegewebe (z. B. Naturin) zu künstlicher Goldschlägerhaut zu entwickeln sind. Wie weit solche Folien wirklich brauchbar wären, bedarf der Prüfung.

Schrifttum

1) *Brüche, E.* und *K.-J. Schulze*, Metall **12**, 21 (1958).
2) *Schmitt, F. O., C. E. Hall* und *M. A. Jakus*, J. Cell. Comp. Physiol. **20**, 11 (1942).
3) *Wolpers, C.*, Klin. Wschr. **22**, 624 (1943).
4) *Wyckoff, R. W. G.* und *R. B. Corey*, Proc. Soc. Exp. Biol. Med. **34**, 285 (1936).
5) *Beyersdorfer, K.*, Z. Naturforschg. **6b**, 57 (1951).
6) *Jakus, M. A.*, J. Exper. Zool. **100**, 457 (1950).
7) *Schmitt, F. O., C. E. Hall* und *M. A. Jakus*, J. Cell, Comp. Physiolog. **20**, 11 (1942) und J. Amer. Chem. Soc. **64**, 1234 (1942).
8) *Hess, K., E. Gütter* und *H. Mahl*, Kolloid-Z. **155**, 1 (1957); **158**, 115 (1958); dort auch ältere Zitate.
9) *Wohlfahrt, K. E., Bottermann* und *F. Krüger*, Z. Naturforschg. **96**, 30 (1954).

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Bulgarischen Akademie der Wissenschaften Sofia (Bulgarien)

Über den elektrostatischen Druck in Schaumfilmen aus wässerigen Elektrolytlösungen

Von A. Scheludko und D. Exerowa

Mit 1 Abbildung und 1 Tabelle

(Eingegangen am 9. April 1959)

Einleitung

In einer ausführlichen Untersuchung wurde von *Bartsch* gefunden, daß Elektrolyte die Lebensdauer mancher Schäume verkürzen (1).

Bei Schäumen, die mit niedermolekularen Stoffen stabilisiert sind, ist dieser Einfluß dem ähnlich, den Elektrolyte auf die Stabilität der lyophoben Kolloide ausüben: Sie erniedrigen die Lebensdauer, falls ihre Konzentration verhältnismäßig klein ist (Größenordnung 10^{-3} Mol/l bei 1,1-wertigen Elektrolyten). Es wurde von *Bartsch* außerdem gezeigt, daß ein gleicher die Lebensdauer kürzender Effekt mit verschiedenen Konzentrationen von verschiedenwertigen aktiven Ionen erzielt werden kann. Das Verhältnis dieser Konzentrationen entspricht dabei annähernd der *Schulze-Hardy*schen Regel.

Die Ähnlichkeit dieser beiden Effekte gibt Grund zu der Vermutung, daß bei Schäumen, ähnlich wie bei lyophoben Kolloiden, die erhöhte Stabilität bei kleinem Elektrolytgehalt auf eine elektrostatische Abstoßung der diffusen elektrischen Schichten vom *Guy*-Typ zurückzuführen ist.

Diese Vermutung bedeutet, daß das Potential der molekularen Oberflächenschicht im Inneren der wässerigen Lösungen der entsprechenden Schaumstabilisatoren genügend hoch ist, um die Bildung einer genügend breiten diffusen elektrischen Schicht zu sichern. Dies wurde von *Derjaguin* und *Titiewskaja* (2) auf Grund direkter experimenteller Untersuchungen bestätigt. Die Untersuchungen dieser Autoren wurden hauptsächlich mit Schaumfilmen im Gleichgewicht, die mit Undecylsäure stabilisiert waren, durchgeführt. Für das φ_0-Potential der *Guy*-Schicht fanden sie dabei zuverlässige Werte von ca. 50–80 mV.

Bei diesen Untersuchungen wurde jedoch dem genauen Elektrolytgehalt der Lösung keine Beachtung gezollt; infolgedessen sind auch die Werte der Ionenatmosphärendicke, welche bei der φ_0-Berechnung verwendet wurden, nur annähernde.

In diesem Zusammenhang haben wir es für zweckmäßig gefunden, den Einfluß der Elektrolyte auf die Eigenschaften der Schaumfilme bei möglichst definierten Bedingungen zu untersuchen.

Theorie

Die Theorie der elektrostatischen Abstoßung zwischen zwei diffusen elektrischen Schichten im Falle einer dünnen unendlich ausgedehnten Schicht wässeriger Lösung ist ausführlich von *Derjaguin* und *Landau* (3) entwickelt worden und von *Overbeek* in dem Buch von *de Kruyt* (4) dargelegt. Gemäß dieser Theorie gilt für den durch die in Frage stehende Abstoßung hervorgerufenen Druck π_{el} bei 1,1-wertigen dissoziierten Elektrolyten mit Konzentration n (in Molekeln/cm³)

$$\pi_{el} = 2\,\pi\,n\,kT\left(\cosh\frac{e}{kT}\,\varphi_d - 1\right) \qquad [1]$$

k = Boltzmannkonstante, e = el. Elementarladung, T = abs. Temperatur, und φ_d = das Potential in der Mitte zwischen den beiden Oberflächen.

φ_d ist unter der Annahme leicht zu finden, daß es dem doppelten Wert des Potentials in Entfernung $\frac{h}{2}$ (h = Dicke der dünnen Schicht) von der Oberfläche einer unendlich dicken Schicht gleich ist. Natürlich ist dies nur bei genügend dicken Schichten erlaubt, bei denen die Verteilung des elektrischen Feldes durch das Feld an der entgegengesetzten Oberfläche nicht beeinflußt wird.

Die in Frage stehende Näherung bringt jedoch keine zusätzlichen Einschränkungen in die Theorie ein, weil die Berechnungen für den Fall: konstante DK ε und konstantes Potential φ_0 durchgeführt werden. Letztere Bedingungen sind aber nur für ausreichend dicke Filme erfüllt. Die Prüfung der Theorie muß also möglichst an dickeren Filmen durchgeführt werden.

Unter diesen Annahmen erhält man den Zusammenhang zwischen Filmdicke und φ_d wie folgt

$$h = 2\sqrt{\frac{\varepsilon\,kT}{8\,\pi\,n\,e^2}}\ln\frac{\gamma_{\varphi_0}}{\gamma_{\varphi_d}}\,,$$

mit:

$$\gamma_{\varphi_0} = \frac{\exp\frac{e}{2\,k\,T}\varphi_0 - 1}{\exp\frac{e}{2\,k\,T}\varphi_0 + 1}\,,$$

$$\gamma_{\varphi_d} = \frac{\exp\frac{e}{2\,k\,T}\frac{\varphi_d}{2} - 1}{\exp\frac{e}{2\,k\,T}\frac{\varphi_d}{2} + 1}\,. \qquad [2]$$

In Abb. 1 sind die Werte von h in Abhängigkeit von lg c (c = Elektrolytkonzentration in Mol/l), berechnet nach den Formeln [1] und [2], wiedergegeben. Die Kurven sind für einen Druckunterschied π_{el} = 730 dyn/cm² und für eine Temperatur von 25 °C berechnet. Je kleiner die Elektrolytkonzentration, desto stärker kommt der Einfluß von φ_0 zum Vorschein. Deshalb ist es wünschenswert, die Untersuchungen bei möglichst niedrigen Elektrolytkonzentrationen (d. h. bei großen h-Werten) durchzuführen.

Apparatives

Die Messungen wurden mit einer Apparatur ausgeführt, die im wesentlichen der in (5) beschriebenen ähnlich ist. Es wurden jedoch einige Verbesserungen hauptsächlich bei der Photometrierung getroffen. Die Apparatur ist in (6) ausführlich beschrieben.

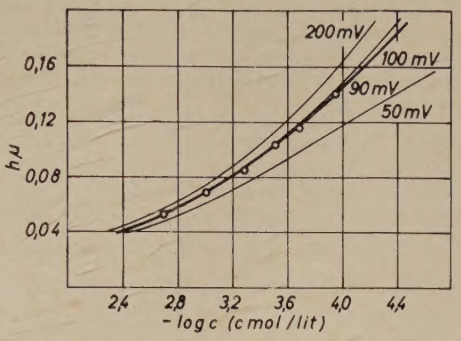


Abb. 1. Abhängigkeit zwischen Gleichgewichtsdicke und Elektrolytkonzentration. Die experimentellen Werte (Kreise) liegen auf der theoretischen Kurve für φ_0 = 90 mV (dick ausgezogene Kurve)

Der Schaumfilm wurde durch Aussaugen der Flüssigkeit aus einem doppeltkonkaven, in einem senkrechten Röhrchen hängenden Tropfen gebildet. Der auf diese Weise im Zentrum des doppeltkonkaven Tropfens gebildete mikroskopische runde Film mit einem Radius von ca. 10^{-2} cm befindet sich unter der Wirkung eines ständigen Saugdrucks, welcher vom Kapillardruck $\frac{2\,\sigma}{R}$ (σ ist die Oberflächenspannung der Lösung und R = 0,2 cm der Radius des senkrechten Röhrchens) bestimmt wird. Wenn der Elektrolytgehalt in der Lösung genügend klein ist, so erreicht schließlich der Schaumfilm eine bestimmte Dicke, die sich dann zeitlich nicht mehr ändert. Bei dieser Dicke wird offensichtlich der elektrostatische Druck im Film π_{el} dem Saugdruck $\frac{2\,\sigma}{R}$ gleich sein. Es bildet sich also ein Gleichgewichtsfilm mit konstanter Dicke. Letztere wurde in monochromatischem Licht interferometrisch gemessen (6). Auf diese Weise wurden alle Größen, die in [1] und [2] auftreten, mit Ausnahme des φ_0-Potentials, das ja aus diesen Formeln zu berechnen ist, erhalten. Offensichtlich sollen die für verschiedene Elektrolytkonzentrationen gemessenen h-Werte auf einer der in Abb. 1 gegebenen Kurven zu liegen kommen, falls die Oberflächenspannung, welche die Größe des Druckunterschieds $\frac{2\,\sigma}{R}$ bestimmt, und das φ_0-Potential konstant bleiben.

Um eine möglichst genaue experimentelle Prüfung der Ausdrücke [1] und [2] zu erhalten, muß der Schaumstabilisator folgenden Bedingungen entsprechen. Er muß eine genügende Zerreißfestigkeit des Schaumfilms bei möglichst kleinen Konzentrationen sichern, damit

die mit ihm als Beimengung eingeführten Elektrolytmengen niedrig zu halten sind, so daß die Elektrolytkonzentration nur aus der Menge des Zusatzelektrolyten, sogar bei Konzentrationen von der Größenordnung 10^{-4}, sicher berechnet werden kann. Die diesbezügliche Kontrolle wird am besten durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit durchgeführt. Bei einem auf diese Weise angepaßten Schaumstabilisator muß φ_0 genügend hoch sein, damit der Gleichgewichtsfilm möglichst dick wird. Außerdem muß die Oberflächenspannung der Lösung bei allen benutzten Elektrolytkonzentrationen konstant und zeitlich stabil sein, damit der Kapillardruck $\frac{2\sigma}{R}$ gut definiert ist. Unter den verschiedenen von uns geprüften Schaumstabilisatoren – Isoamylalkohol, Natriumoleat, sowjetischer Schaumbildner OPlO und Saponin – entspricht diesen Bedingungen am besten das Saponin. Das von uns benutzte Saponin – „Schering Saponin gereinigt" – verleiht dem Film die notwendige Zerreißfestigkeit bei sehr niedriger Konzentration (etwa $5 \cdot 10^{-4}$%). Die Oberflächenspannung der Lösungen bei dieser Saponinkonzentration, wie experimentell festgestellt wurde, unterscheidet sich praktisch nicht von der Oberflächenspannung des reinen Wassers; deswegen konnte mit Sicherheit angenommen werden, daß bei allen Messungen $\frac{2\sigma}{R} = 730$ dyn. cm^{-2} gleich bleibt. Das φ_0-Potential scheint sich beim Stehen der Lösung ein wenig zu ändern. Zum Beispiel liegen die Meßpunkte, wenn mit einer einige Tage alten Ausgangslösung mit 0,5% Saponin, aus der durch Verdünnen die Lösungen für die Messung bereitet werden, gearbeitet wurde, auf einer Kurve, die $\varphi_0 = 150$ mV entspricht, während bei einer frisch gekochten Ausgangslösung sie dem Potential $\varphi_0 = 90$ mV entsprechen. Da im letzten Falle die Streuung kleiner war, wurden die Messungen weiterhin mit solchen frischen Lösungen ausgeführt. Bei den Messungen wurde bidestilliertes Wasser mit einer elektrischen Leitfähigkeit von $\varkappa_{25^\circ} = 1{,}12 \cdot 10^{-6}$ verwendet, die ungefähr der Leitfähigkeit des Gleichgewichtswassers entspricht. Es hatte keinen Sinn, das Wasser besser zu reinigen, weil die Messungen im Freien ausgeführt wurden. Die elektrische Leitfähigkeit der Saponinlösung ($5 \cdot 10^{-4}$%) war $1{,}94 \cdot 10^{-6}$, d. h. größer als diejenige des verwendeten Wassers. Unter diesen Bedingungen betrug der niedrigste Wert an Elektrolyt, mit dem es noch Sinn hatte zu arbeiten, 10^{-4} Mol/l KCl. Die geringe Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit durch den Elektrolyten wurde berücksichtigt, indem dieselbe als eine durch eine zusätzliche KCl-Menge verursachte Leitfähigkeitszunahme betrachtet wurde. Es handelte sich um eine Korrektion von höchstens 10% bei den kleinsten (10^{-4} Mol/l) Konzentrationen.

Ergebnisse

In Tab. 1 sind die auf diese Weise korrigierten c-Werte, die entsprechenden Korrekturen in Prozent und die gemessenen Dicken der entsprechenden Gleichgewichtsschaumfilme gegeben. Dieselben Werte sind auf Abb. 1 eingetragen. Sie liegen sehr gut auf der theoretischen Kurve für $\varphi_0 = 90$ mV. Wir sehen dies als Bestätigung für die elektrostatische Theorie der stabilisierenden Wirkung der diffusen elektrischen *Guy*-Schichten bei Schaumfilmen an. Andererseits ergibt sich eine Methode für die Abschätzung des Potentialsprunges an den Phasengrenzen Lösung/Luft, oder genauer gesagt desjenigen Teiles dieses Potentials, der sich auf die diffuse elektrische Schicht bezieht.

Tabelle 1

C_{Korr} mol/l	Korr %	h μ
$1{,}13 \cdot 10^{-4}$	13,0	0,139
$2{,}05 \cdot 10^{-4}$	2,5	0,114
$3{,}13 \cdot 10^{-4}$	4,3	0,104
$5{,}20 \cdot 10^{-4}$	4,0	0,083
$8{,}10 \cdot 10^{-4}$	1,25	0,067
$2{,}02 \cdot 10^{-3}$	1,0	0,050

Es wurde auch eine beiläufige Kontrolle des Einflusses der Wertigkeit des Elektrolyts durchgeführt. Die Gl. [1] und [2], für einen binären z-wertigen Elektrolyten und für kleine Werte von φ_d, können durch Reihenentwicklung von $\cosh \frac{ez}{kT} \varphi_d$ und von φ_d in folgender*) Form dargestellt werden

$$\pi_{el} = 64\, n\, kT\, \gamma_{\varphi_0}^2 \exp \sqrt{\frac{8\pi n e^2 z^2}{\varepsilon kT}}\, h\,,$$

$$\gamma_{\varphi_0} = \frac{\exp \frac{ez}{2kT} \varphi_0 - 1}{\exp \frac{ez}{2kT} \varphi_0 + 1}\,. \qquad [3]$$

Das Verhältnis der Gleichgewichtsdicken von Filmen bei sonst gleichen Daten, jedoch bei verschiedenen Wertigkeiten z_1 und z_2 ist gegeben als

$$\frac{h_1}{h_2} = \frac{z_2}{z_1}\,. \qquad [4]$$

Als Elektrolyte wurden $BaCl_2$ und $La(NO_3)_3$ verwendet. Die Konzentrationen wurden so gewählt, daß die Dicke des dünneren Films $> 0{,}04$ μ und diejenige des dickeren $< 0{,}16$ μ war. Die erhaltenen Dickenverhältnisse entsprachen tatsächlich der Bedingung [4].

So betrug für $BaCl_2$ bei $c = 5 \cdot 10^{-4}$ Mol/l $h = 0{,}043$ μ und für $La(NO_3)_3$ bei $c = 1{,}0 \cdot 10^{-4}$ Mol/l $h = 0{,}048$ μ. Die Dicke für $c = 5 \cdot 10^{-4}$ Mol/l und KCl als Elektrolyt betrug 0,088 μ, d. h. fast das Doppelte als bei $BaCl_2$, und für $c = 1{,}0 \cdot 10^{-4}$ Mol/l KCl $h = 0{,}154$ μ, d. h. fast das Dreifache als bei gleicher $La(NO_3)_3$-Konzentration. Diese Messungen wurden mit einer gealterten Saponinlösung durchgeführt; deshalb fallen die hier gegebenen Daten für KCl mit den Daten der Abb. 1 nicht zusammen. Die Kontrolle ist nicht ganz exakt, weil die von uns benutzten Elektrolyte nicht binär sind. Für asymmetrische Elektrolyte, wie die unseren, müßten eigentlich kompliziertere Ausdrücke benutzt werden.

*) Bei 1,1-wertigen Elektrolyten ergibt die angenäherte Gleichung [3] fast genau dieselben Kurven (Abb. 1), die nach den genaueren Gleichungen [1] und [2] berechnet sind. Eine etwas größere Abweichung wird nur bei der 50 mV-Kurve bemerkt.

Die erhaltenen Ergebnisse zeigen, daß der Druck im Film sich von dem Druck in der Masse der Lösung nur durch den elektrostatischen Druck π_{el} unterscheidet. Andererseits hat der eine von uns vor kurzem das Vorhandensein eines zusätzlichen Druckes π in den mit OPlO oder mit Na-oleat stabilisierten Schaumfilmen festgestellt. Dieser zusätzliche Druck steht mit den diffusen elektrischen *Guy*-Schichten in keinem Zusammenhang und wird wahrscheinlich durch *van der Waals*sche Kräfte bestimmt (7). Der in Frage stehende zusätzliche Druck wurde bei Elektrolytkonzentrationen von 0,1 Mol/l KCl gemessen und hat meßbare Werte bei einer Filmdicke unter 0,1 μ. Folglich müßte er bei den in dieser Arbeit beschriebenen Messungen eine Verminderung der Filmdicken im Vergleich zu den aus den Ausdrücken (1) und (2) berechneten verursachen, was nicht der Fall ist. Da der einzige Unterschied zwischen den damals und den jetzt untersuchten Filmen die KCl-Konzentration ist, muß angenommen werden, daß der in Frage stehende Druck nur bei genügend hohen KCl-Konzentrationen zum Vorschein kommt. Diese Vermutung, welche es vielleicht erlauben wird, eine Erklärung für die anomal niedrigen Werte des zusätzlichen Druckes in dünnen Filmen aus wässerigen Lösungen zu finden, bedarf natürlich weiterer Untersuchungen.

Zusammenfassung

Es werden Daten über die Dicke von Gleichgewichtsschaumfilmen aus wässerigen Saponinlösungen ($5 \cdot 10^{-4}$%) bei Anwesenheit von KCl verschiedener Konzentration gegeben. Der experimentell gefundene Zusammenhang zwischen Filmdicke und Elektrolytkonzentration stimmt sehr gut mit der Theorie der elektrostatischen Abstoßung zwischen den diffusen elektrischen Schichten überein.

Schrifttum

1) *Bartsch*, Kolloid-Beih. **20**, 1 (1924).
2) *Derjaguin* u. *Titiewskaja*, Kolloid-J. (russ.) **15**, 416 (1953).
3) *Derjaguin* und *Landau*, Z. exper. Theor. (russ.) **15**, 663 (1945).
4) *de Kruyt*, Colloid Science (Amsterdam 1956).
5) *Scheludko*, Kolloid-Z. **155**, 1, 39 (1957).
6) *Scheludko* und *Exerowa*, Ber. Chem. Inst. Bulg. Akad. d. Wiss. (im Druck).
7) *Scheludko*, Ber. Ak. Wiss. UdSSR **123**, 1074 (1958).

Aus dem Anorganisch-Wissenschaftlichen Laboratorium der Farbenfabrik Wolfen; Wolfen, Kr. Bitterfeld

Über Beziehungen zwischen Herstellungsbedingungen und Oberflächenstrukturen von Kieselgelen

Von F. Wolf und H. Beyer

Mit 4 Abbildungen und 2 Tabellen

(Eingegangen am 10. April 1959)

Einleitung

Durch Variieren der Herstellungsbedingungen lassen sich verhältnismäßig leicht Kieselgele mit verschiedenen Porengefügen herstellen. Man hat es somit in der Hand, die Adsorptionseigenschaften dieser Adsorbentien bestimmten Verwendungszwecken anzupassen.

In den letzten Jahren sind mehrere systematische Untersuchungen über die Zusammenhänge zwischen Herstellungsbedingungen und Porengefüge von Kieselgelen und den damit verbundenen Adsorptionseigenschaften durchgeführt worden. Eine Reihe von Autoren hält die Bedingungen bei der Herstellung der Kieselgallerten für ausschlaggebend und vertritt die Meinung, daß die Oberflächenstruktur der Xerogele bereits in den Kieselgallerten vorgebildet ist. Dagegen ist es insbesondere die Schule von *Neimark* (1, 2, 3), die einen Einfluß der Vorgeschichte der Kieselgallertbildung auf das Endprodukt bestreitet und die Art der Nachbehandlung der Kieselgallerte als strukturbestimmend für Kieselxerogele ansieht.

Die vorliegende Arbeit soll ein Beitrag zur Klärung der wesentlichen und für das Kieselgel strukturbestimmenden Herstellungsbedingungen sein.

Experimenteller Teil

Herstellung der Kieselgele:

In eine 10%ige Schwefelsäure wurde eine Wasserglaslösung der Dichte 1,23 (SiO_2:Na_2O = 3,35:1) unter Rühren bis zu einem bestimmten p_H-Wert zugegeben. Eine vorgegebene Temperatur, meistens 10°C, der Reaktionsmischung wurde durch indirektes Kühlen aufrecht erhalten. Nach dem Erstarren des Sols und 24-stündiger Alterung der Gallerte wurde das Hydrogel

in Stücke gebrochen, mit destilliertem Wasser bei einer Temperatur von 20°C sulfatfrei gewaschen und getrocknet. Im allgemeinen wurde die Trocknung von 5 kg-Chargen in einem elektrischen 50-l-Trockenschrank bei 120°C vorgenommen. Die Schichthöhe der Gallerte auf den Trockenblechen betrug etwa 5 cm.

Bestimmung der Oberflächenstrukturen der Kieselgele:

Es wurden Benzol- und n-Butanadsorptionsisothermen aufgenommen. Die ersteren wurden mit einer von *Kubelka* (4) angegebenen und von *Brötz* und *Spengler* (5) verbesserten Apparatur bestimmt, die letzteren mit einer Apparatur, die im Prinzip ähnlich der von *Stöber* (6) beschriebenen ist.

Die Oberflächengrößen wurden nach der BET-Methode aus den Adsorptionsisothermen unter Zugrundelegung eines Flächenbedarfs von 39 Å² pro n-Butanmolekül [vgl. *Unger* (7)] und 30,5 Å² pro Benzolmolekül berechnet.

Die Porenverteilungskurven wurden aus den Benzoldesorptionsisothermen nach der bekannten *Kalvin*schen Beziehung zwischen der Dampfdruckerniedrigung von Flüssigkeiten in Kapillaren und dem Kapillarendurchmesser ermittelt.

Die scheinbaren Dichten wurden pyknometrisch mit Quecksilber und die wahren Dichten gaspyknometrisch mit Helium bestimmt. Aus diesen Werten wurde die Porosität, der Anteil des Porenvolumens am scheinbaren Volumen in Prozent berechnet.

Ergebnisse und Diskussion

Einfluß der Vorgeschichte der Kieselgallertbildung:

Sing und *Madeley* (8) und *Neimark* und Mitarb. (1) geben an, daß die Alterungszeit und die Temperatur während der Bildung und Alterung der Kieselgallerte ohne Einfluß auf die Oberflächenstruktur der Kieselgele ist. Wir konnten diese Befunde an Kieselgelen bestätigen, die aus Gallerten gewonnen waren, deren Alterungszeiten und Erstarrungstemperaturen unter Konstanthaltung aller anderen Herstellungsbedingungen zwischen 2 und 96 Stunden und 0° und 37°C variiert wurden.

Es ist wiederholt beschrieben worden [*Déribéré* (9), *Sing* und *Madeley* (8), *Gärtner* und *Grießbach* (10)], daß der p_H-Wert, bei dem das Kieselsol zur Gallerte erstarrt, von wesentlichem Einfluß auf die Struktur der getrockneten Gele ist. Die bei verhältnismäßig niedrigen p_H-Werten (< 4) hergestellten Kieselgele weisen Adsorptionsisothermen des Typs I der *Brunauer*schen Klassifikation auf, die mit steigenden p_H-Werten (bis 6) kontinuierlich in den Typ IV übergehen.

Wir konnten diese Ergebnisse durch Variieren im p_H-Bereich von 3,5–5,0 bestätigen.

Im Widerspruch hierzu scheinen zunächst Untersuchungen von *Neimark* und *Slinjakova* (2) zu stehen. Diese Autoren fanden, daß sich eine p_H-Änderung des Kieselsols bis zum Wert 5 nicht auf die Oberflächenstruktur der Xerogele auswirkt. Weiter unten wird dieser Befund diskutiert.

Einfluß der Nachbehandlung der Kieselgallerten:

Neimark und *Slinjakova* (2, 3) und *Kiselev* und Mitarb. (11) haben den Einfluß des p_H-Wertes des Waschwassers beim Elektrolytfreiwaschen der Kieselgallerten auf die Oberflächenausbildung der Xerogele untersucht und festgestellt, daß bei Anwesenheit von Kationen eine Steigerung des p_H-Wertes des Waschwassers von 5 auf 10 eine kontinuierliche Porenerweiterung bewirkt.

In eigenen Untersuchungen wurde der Einfluß der Temperatur des Waschwassers auf die Oberflächenstrukturen von Kieselgelen festgestellt. Proben einer bei p_H 5 hergestellten Kieselgallerte wurden bei Temperaturen von 0°–100°C elektrolytfrei gewaschen. In Tab. 1 sind die Ergebnisse zusammengefaßt.

Tabelle 1

Temperatur des Waschwassers	Oberfläche m^2/g	Durchschnittl. Porendurchmesser in Å	Porosität in %	scheinbare Dichte
0°	631	26	50,5	1,076
50°	618	28	54	(1,019)
40–50°	576	28	55,5	1,052
60–70°	556	43	60	0,956
100°	310	76	65,5	0,800

Man erkennt, daß mit steigender Temperatur während des Waschens der Gallerte eine Auflockerung des Porengefüges eintritt, die wegen der Abnahme der inneren Oberfläche mit einer Vergrößerung der Primärpartikel des Kieselgels verbunden sein muß.

Trotz strenger Konstanthaltung aller erwähnten Herstellungsbedingungen gelang es nicht immer, Kieselgele mit bestimmten Oberflächenstrukturen innerhalb der Fehlergrenzen der Adsorptionsmessungen reproduzierbar herzustellen. Diese Tatsache machte es wahrscheinlich, daß die Art der Trocknung des Kieselsäurehydrogels ebenfalls auf die Ausbildung der Oberfläche von Xerogelen von Einfluß ist.

Proben von zwei bei den p_H-Werten 4 (Ansatz 1) und 5 (Ansatz 2) erstarrten Kieselgallerten wurden nach dem Waschen in Stücke von etwa 2–3 mm Durchmesser gebrochen und davon bei 5 verschiedenen Temperaturen zwischen 100°C und 200°C die Gewichtsabnahmen in Abhängigkeit von der Zeit mit

einer Federwaage gemessen. Die Einwaage betrug jeweils 4 g Gallerte, Die Trocknung wurde in einem 50-l-Trockenschrank durchgeführt.

In Abb. 1 sind die Entwässerungskurven der Kieselgallerten für die verschiedenen Temperaturen eingetragen. Sie verlaufen für die beiden bei verschiedenen p_H-Werten hergestellten Kieselgallerten praktisch gleich. Sowohl die Trocknungstemperatur wie die Entwässerungsgeschwindigkeit variieren in weiten Grenzen. Trotzdem liegen die Benzol-

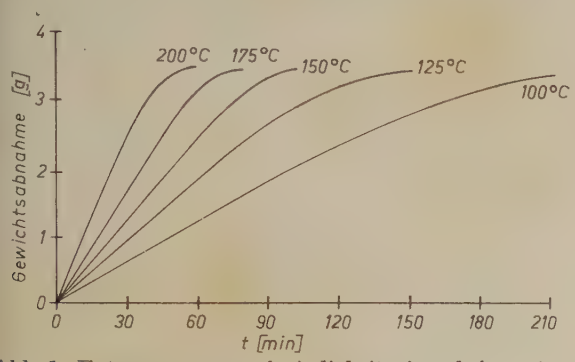


Abb. 1. Entwässerungsgeschwindigkeit einer bei p_H 4 und 5 hergestellten Kieselgallerte

adsorptionsisothermen dieser so hergestellten Kieselgele innerhalb des sehr engen, schraffierten Bereiches der Abb. 2, zeigen also innerhalb der Meßgenauigkeit keine Unterschiede. Dieser Befund ist deshalb überraschend, weil er im Gegensatz zu der weiter oben beschriebenen p_H-Abhängigkeit der Oberflächenstrukturen steht.

Der Ansatz 2, getrocknet in einer 1-kg-Charge im gleichen Trockenschrank, ergab die in Abb. 2 wiedergegebene Adsorptionsisotherme II b.

Es lag nunmehr nahe, daß der Wasserdampfpartialdruck während der Trocknung die Struktur des sich bildenden Xerogeles beeinflußt, denn bei der Trocknung der 4 g-Proben kann in dem 50 l-Trockenschrank der Wasserdampfpartialdruck praktisch kaum erhöht werden, jedoch wesentlich bei der Trocknung von mehreren Kilogramm.

Zum Stützen dieser Anschauung wurde so verfahren, daß in dem 50-l-Trockenschrank bei 150°C von den Kieselgallerten der Ansätze I und II einmal 100 g und einmal 5 kg entwässert wurden. In den Abb. 3 und 4 entsprechen die Benzol-Adsorptionsisothermen I, 1 bzw. II, 1 der kleineren Charge, I, 2 bzw. II, 2 der größeren. Die Adsorptionsisothermen I, 3 bzw. II, 3 wurden von Proben der beiden Ansätze erhalten, die im Autoklaven bei 150°C getrocknet worden waren, indem durch ein Sicherheitsventil ein Druck von 4,6 atm aufrechterhalten wurde. Die mittleren Porendurchmesser der erhaltenen Kieselgele sind im folgenden angeführt:

I,1 = 20 Å; I,2 = 40 Å; I,3 = 120 Å; II,1 = 40 Å; II,2 = 60 Å; II, 3 = 155 Å.

Man erkennt daraus und aus den Adsorptionsisothermen der Abb. 3 und 4 eindeutig, daß mit steigenden Wasserdampfpartialdrücken während der Trocknung der Kieselgallerten eine sehr deutliche Veränderung der Oberflächenstrukturen im Sinne einer Porenerweiterung und eine Vergrößerung der Porosität stattfindet.

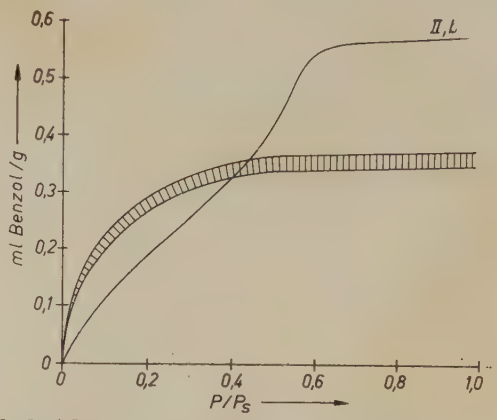


Abb. 2. Adsorptionsisothermen von Kieselgelen, die aus einer bei p_H 4 und 5 erstarrten Kieselgallerte unter verschiedenen Trocknungsbedingungen hergestellt wurden

In einer Patentschrift (12) ist schon darauf hingewiesen worden, daß durch Behandlung von Kieselgallerten mit Wasserdampf oder wasserdampfgesättigter Luft bei höheren Temperaturen Gele mit geringerer scheinbarer Dichte entstehen.

Innerhalb der Meßgenauigkeiten ist bei unseren Versuchen keine Abhängigkeit der Porenstruktur des Kieselgels von der Trocknungsgeschwindigkeit bzw. der Trocknungstemperatur zu beobachten. Die Adsorptionsisothermen lassen erkennen, daß der Einfluß des Wasserdampfpartialdruckes der die Gallerte während der Trocknung umgebenden Atmosphäre größer wird, wenn die Gallerten bei höheren p_H-Werten hergestellt sind. Bei sehr geringen Wasserdampfpartialdrucken zeigen jedoch die Kieselgele unabhängig vom Herstellungs-p_H-Wert ihrer Gallerten gleiche Oberflächenstrukturen.

Die von *Gärtner* und *Grießbach* (10) angegebene Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche von Kieselgelen von der Schrumpfungstemperatur und -geschwindigkeit kann auf unterschiedliche Wasserdampfpartialdrücke während der Trocknung der Kieselgallerten beruhen.

Der oben erwähnte Widerspruch über die Abhängigkeit der Oberflächenstrukturen vom Erstarrungs-p_H-Wert der Kieselgallerten zwischen den Ergebnissen von *Neimark* und

Slinjakova (2) und anderen Autoren wird wahrscheinlich dadurch erklärt werden können, daß erstere im Gegensatz zu letzteren bei verhältnismäßig niedrigem Wasserdampfpartialdruck der die Gallerte während der Trocknung umgebenden Atmosphäre entwässert haben. Nähere Angaben über die Art der Trocknung werden in diesen Arbeiten leider nicht gemacht.

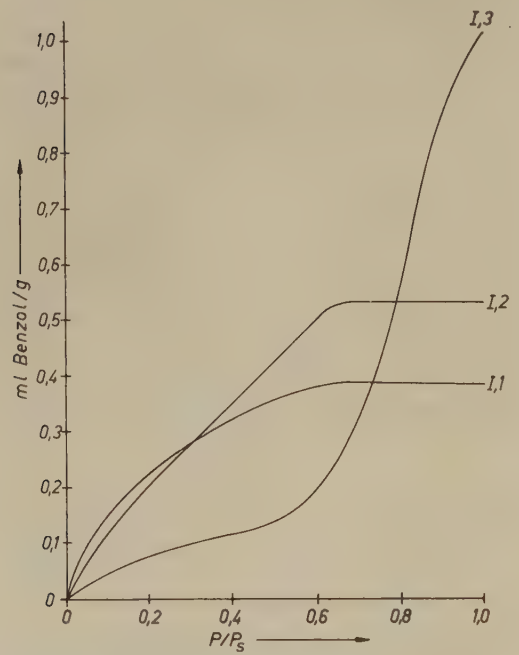


Abb. 3. Benzoladsorptionsisothermen von bei p_H 4 hergestellten und unter verschiedenen Bedingungen getrockneten Kieselgelen

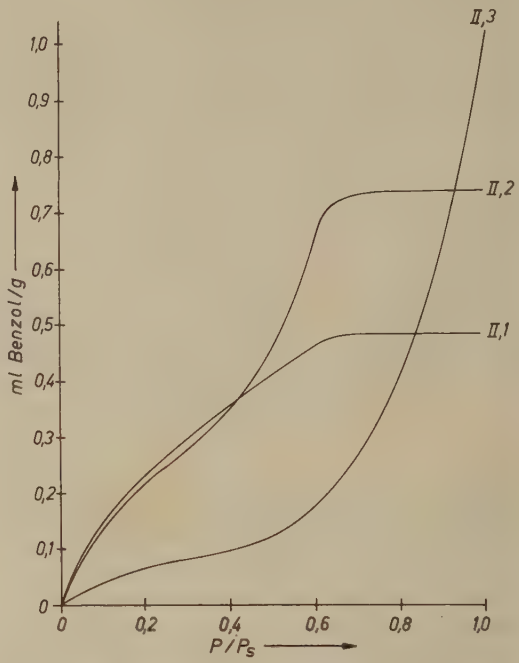


Abb. 4. Benzoladsorptionsisothermen von bei p_H 5' hergestellten und unter verschiedenen Bedingungen getrockneten Kieselgelen

Um den Einfluß verschiedener Intermicellarflüssigkeiten auf die Oberflächenstrukturen der Kieselxerogele zu studieren, wurde das intermicellare Wasser durch Methanol, Äthanol, Propanol, Essigsäure, Aceton oder Äther ersetzt.

Dies geschah durch Versetzen der äußerlich abgetrockneten Gallerte mit dem gleichen Volumen des entsprechenden Lösungsmittels. Nach 24stündigem Stehen wurde die Flüssigkeit abdekantiert und frisches Lösungsmittel zugegeben. Das wurde insgesamt 8mal wiederholt, in den letzten 4 Fällen mit den absolut wasserfreien Flüssigkeiten. Im Falle des Äthers wurde das Wasser zunächst durch Methanol verdrängt und dieses dann auf die gleiche Weise durch Äther.

Nach *Neuhausen* und *Patrick* (13) läßt sich durch diese Behandlung das Wasser der Kieselgallerte bis auf etwa 4% verdrängen. Noch wasserärmere Organogallerten konnten nicht erhalten werden. Bei dem in der Gallerte verbleibenden Wasser dürfte es sich um in Form von oberflächenständigen OH-Gruppen vorliegendes Strukturwasser handeln, denn auch bei 120°C getrocknete Kieselhydrogallerten haben noch einen Strukturwassergehalt von ungefähr der gleichen Größenordnung.

Die Kieselgallerten mit den verschiedenen organischen Intermicellarflüssigkeiten wurden in einem Dampftrockenschrank bei 100°C getrocknet.

In Tab. 2 sind die scheinbaren Dichten, die Porositäten, die aus den Benzoladsorptionsisothermen berechneten Oberflächen und die durchschnittlichen Porendurchmesser der hier behandelten Kieselgele enthalten.

Aus Tab. 2 ersieht man, daß, von wenigen Ausnahmen abgesehen, mit abnehmenden Werten der scheinbaren Dichte die Porositäten und durchschnittlichen Porendurchmesser der Organokieselgele zunehmen. Es läßt sich aber keine strenge Proportionalität feststellen. Auch bei diesen Kieselgelen macht sich der bei der Herstellung der Gallerte unterschiedliche p_H-Wert bemerkbar, denn die Porositäten und maximalen Porendurchmesser der Gele des Ansatzes II

Tabelle 2

Ansatz	Lösungsmittel	scheinbare Dichte	Porosität %	Oberfläche m^2/g	Durchschnittl. Porendurchmesser in Å
Ia	Methanol	0,916	49,5	611	20
Ib	Äthanol	0,843	58,2	648	25
Ic	Propanol	0,727	66	637	52
Id	Aceton	0,936	57,1	617	25
Ie	Eisessig	0,768	68,2	757	44
If	Äther	0,686	70,1	579	60
IIa	Methanol	0,926	54,0	617	31
IIb	Äthanol	0,721	62,2	623	44
IIc	Propanol	0,554	73,2	582	72
IId	Aceton	0,813	68,5	640	46
IIe	Eisessig	0,583	72,8	708	70
IIf	Äther	0,655	75,4	477	78

sind in jedem Falle größer als die entsprechenden des Ansatzes I.

Die Oberflächengrößen zeigen keinen Zusammenhang mit den Porendurchmessern oder den anderen in Tab. 2 enthaltenen Daten. Bis auf das Äther-Kieselgel des Ansatzes II sind sie jedoch größer als die der normalen, nicht mit Lösungsmitteln nachbehandelten Gele. Auffallend hoch liegen die Oberflächenwerte der beiden aus Eisessig enthaltenden Gallerten hergestellten Kieselgele. Das dürfte auf den verschiedentlich in der Literatur beschriebenen Effekt [vgl. *Sing* und *Madeley* (8)] zurückzuführen sein, daß die Oberflächen von Kieselgelen größer werden, wenn man sie oder die Gallerten mit Säure behandelt. *Neimark* und *Scheinfain* (14) haben unter ähnlichen Bedingungen das intermicellare Wasser von Kieselgallerten durch andere Flüssigkeiten verdrängt und gefunden, daß eine qualitative Abhängigkeit zwischen den Oberflächenspannungen der Intermicellarflüssigkeiten und den Porositäten der getrockneten Gele besteht. Diese Ergebnisse konnten nicht bestätigt werden.

Es zeigt sich aber, daß die in Tab. 2 enthaltenen Werte der Porositäten und Porendurchmesser mit steigender Molekülgröße der Intermicellarflüssigkeiten größer werden. Die Essigsäure muß man dabei als assoziiert ansehen. Diese Tatsache läßt vermuten, daß die Größe der Moleküle der Intermicellarflüssigkeit die bei der Trocknung eintretende Schrumpfung und Vernetzung der Gallerten hemmend beeinflußt. In Übereinstimmung damit steht auch der Befund von *F. Wolf* und *K. Stelzner* (15), daß bei der Synthese organischer Ionenaustauscher die Lösungsmittel-Moleküle der Ausbildung des Netzwerkes entgegenstehen und dieser Einfluß mit steigender Größe der Moleküle stärker wird.

Zusammenfassung

Der Einfluß verschiedener Herstellungsbedingungen auf die Oberflächenstrukturen von Kieselgelen wurde untersucht. Strukturbestimmend sind im wesentlichen die Bedingungen des Auswaschens und der Trocknung der Kieselgallerten.

Mit steigender Temperatur des Waschwassers wurde eine Vergrößerung der Porendurchmesser und eine Verringerung der inneren Oberflächen von Kieselgelen festgestellt.

Einen wesentlichen Einfluß auf die Oberflächenstruktur von Kieselgelen übt der Wasserdampfpartialdruck der die Gallerte während der Trocknung umgebenden Atmosphäre aus. Bei sehr geringen Partialdrücken werden unabhängig vom p_H-Wert des Kieselsols bei der Erstarrung engporige Kieselgele erhalten, bei höheren Partialdrucken weitporigere, wobei hier eine Erhöhung des Erstarrungs-p_H-Wertes eine weitere Porenerweiterung mit sich bringt.

Die Untersuchung des Einflusses verschiedener organischer Intermicellarflüssigkeiten auf die Struktur der Xerogele ergab eine Vergrößerung der Porositäten und inneren Oberflächen gegenüber den Kieselgelen aus Hydrogallerten. Die Porendurchmesser nehmen mit steigender Größe der Moleküle der Intermicellarflüssigkeit zu.

Schrifttum

1) *Neimark, I. E., M. A. Piontorskaja* und *I. B. Slinjakova*, Kolloid-J. (russ.) **18**, 61 (1956).
2) *Neimark, I. E.* und *I. B. Slinjakova*, Kolloid-J. (russ.) **18**, 219 (1956).
3) *Slinjakova, I. B.* und *I. J. Neimark*, Kolloid-J. (russ.) **20**, 84 (1958).
4) *Kubelka, P.*, Kolloid-Z. **55**, 159 (1931).
5) *Brötz, W.* und *H. Spengler*, Brennstoffchem. **31**, 97 (1950).
6) *Stöber, W.*, Kolloid-Z. **145**, 17 (1956).
7) *Unger, S.*, Wiss. Z. Univ. Rostock.
8) *Sing, K. S. W.* und *J. D. Madeley*, J. Appl. Chem. **3**, 549 (1953).
9) *Déribéré, M.*, Chimie et Ind. **47**, 538 (1942).
10) *Gärtner, K.* und *R. Grießbach*, Kolloid-Z. **160**, 21 (1958).
11) *Kiselev, A. W.* und andere, Kolloid-J. (russ.) **18**, 219 (1956).
12) DRP 534905.
13) *Neuhausen, B. S.* und *W. A. Patrick*, J. Amer. Chem. Soc. **43**, 1844 (1921).
14) *Neimark, I. J.* und *I. B. Scheinfain*, Kolloid-J. (russ.) **15**, 145 (1953).
15) *Stelzner, K.*, Diplomarbeit (Halle 1957), Veröffentlichung in Vorbereitung.

From the Physical Chemistry Laboratory Y. Wall & Sons Ltd. London (Great Britain)

The Influence of Emulsifying Agent Concentration on Emulsion Viscosity

By P. Sherman

With 8 figures

(Received May 21, 1959)

Introduction

A review of available data reveals that the influence of emulsifier concentration on the flow properties of emulsions is more complex than assumed hitherto. The magnitude of the effect depends on the volume concentration of disperse phase present. It arises in several ways according to the type of emulsion and the nature of the emulsifying agent.

Many factors influence the flow properties of an emulsion. Of these the effect due to the emulsifying agent employed to stabilise the system has received possibly the least attention.

It is now appreciated that the chemical nature of the emulsifying agent plays a part in these rheological considerations (1). This conclusion resulted from investigations with emulsions that contained a standard volume concentration of disperse phase (φ) and identical percentage concentrations of emulsifying agent.

The effect that results from varying the concentration of emulsifying agent has not been studied to any extent.

Most of the available data on this subject concern oil-in-water emulsions. Thus, *Wilson* and *Parkes* (2) investigated benzene-in-water emulsions stabilised by sodium oleate formed "in situ" at a φ concentration of 70%. *Toms* (1) examined oil-in-water emulsions that contained 50% disperse phase. In both cases the emulsions were sufficiently fluid to allow viscosity determinations in *Ostwald* U-tube viscometers. More recently *Axon* (3) demonstrated the influence of emulsifying agent concentration in systems of liquid paraffin dispersed in water that contained cetyl alcohol. The emulsifying agent was sodium lauryl sulphate. These emulsions were viscous and exhibited plastic flow, i.e. a certain shearing stress had to be applied before flow began. Although the emulsions had fairly low φ values, the incorporation of the cetyl alcohol yielded viscosities of 0.8 to 10.0 poises at 91.4 secs.$^{-1}$ rate of shear. *Lawrence* (8) examined concentrated oil-in-water emulsions at very low rate of shear. He concluded that "viscosity is markedly influenced by the concentration of emulsifying agent at the oil-water interface . . . it is the magnitude of the intermolecular attraction of the interfacial film, which is predominant in determining the viscosity".

In concentrated water-in-oil emulsions the emulsifying agent concentration influenced the φ value at which inversion occurred to unstable oil-in-water systems (4). Also the maximum viscosity developed just before inversion. With a standard φ of 66.0%, altering the emulsifier (non-ionic ester) concentration affected the reciprocal mobility at high rate of shear and the extrapolated yield value (5).

These observations confirm that the viscosity of an emulsion, irrespective of type, can be altered by a change in the concentration of emulsifying agent employed, provided the technique of preparation remains the same. Furthermore, when the emulsion exhibits plastic flow the extrapolated yield value will be affected also.

However, no one appears to have considered whether the change in viscosity etc. produced by varying the emulsifier concentration would be the same for emulsions with different φ concentrations. For example, the viscosity of a 60% oil-in-water emulsion increases by 20%, and the extrapolated yield value by 15%, when the emulsifier concentration is raised from 1.0% to 2.0% of the total weight. Can we assume that increasing from 1.0% to 2.0% the emulsifier concentration of 40% or 70% emulsions of the same type will produce the same percentage increase in the physical constants as before?

Re-examination of the aforementioned, and the small amount of other data available, leads to the conclusion that this assumption would not be correct.

Data presented elsewhere (4) showed that increase of emulsifier concentration in concentrated emulsions produced far greater

rise of viscosity and extrapolated yield value than comparable changes in more dilute systems.

Part of this effect may be due to the increase in viscosity of the continuous medium (η_0). The emulsifying agent is usually dissolved, or dispersed, in this phase so that η_0 represents the combined viscosity of this substance plus that of the continuous medium. Increase in emulsifier concentration will affect η_0 to a greater extent in concentrated emulsions than in dilute ones since continuous phase volume is much smaller in the former.

More complex factors are also involved. This can be demonstrated by reference to viscosity data for water-in-oil emulsions stabilised by sorbitan sesquioleate obtained with a variable pressure capillary plastometer (4). Fig. 1 shows the relationships between relative viscosity (η_{rel}) and emulsifier concentration (C) for series of emulsions of different φ values. The straight lines derived for φ values from 10–50% lie parallel to each other. This indicates that the difference in their reciprocal mobilities is due entirely to the change in η_0 as φ increases. When φ reaches 60–70%–the concentration range in which profound changes in the rheological flow properties of the emulsions occur–the relationships are no longer linear. On the contrary, they are now pronouncedly curvilinear. The graphs for the 50% and 60% or

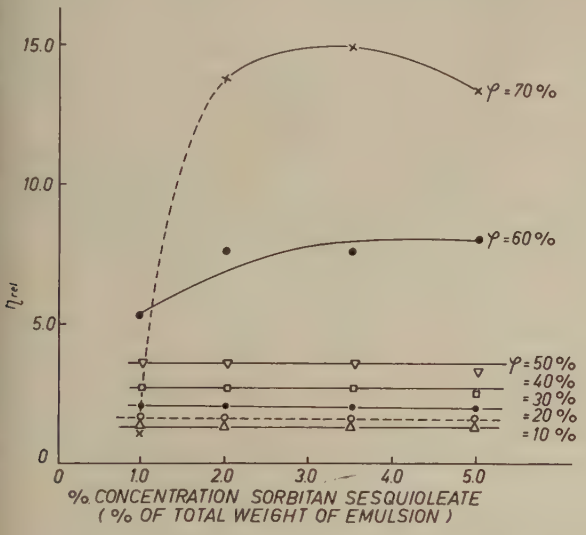


Fig. 1. Influence of emulsifier concentration on relative viscosity at different φ levels

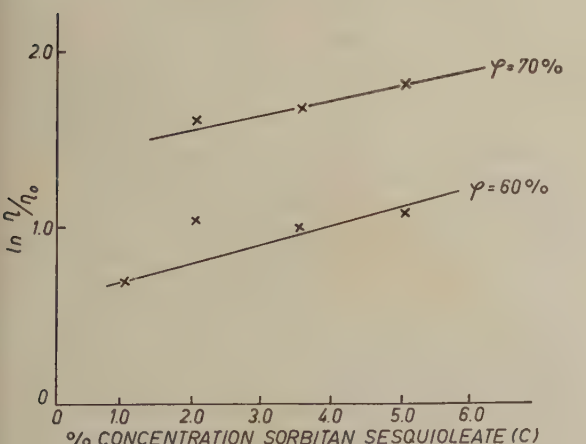


Fig. 2. Exponential relationship of η_{rel} and C for concentrated water-in-oil emulsions stabilised by sorbitan sesquioleate

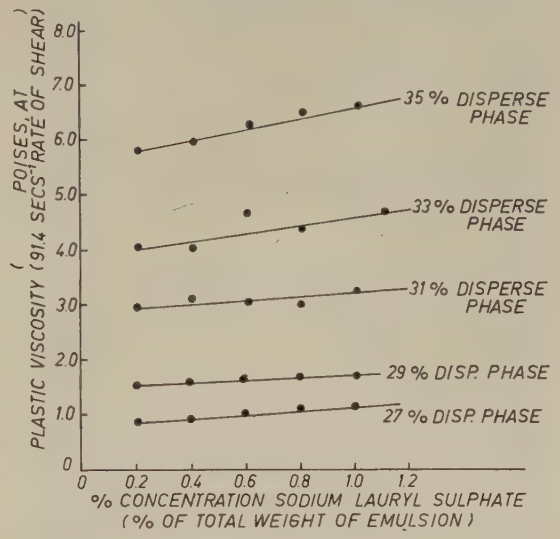


Fig. 3. Influence of emulsifier concentration on η at different φ levels – *Axon*'s data

70% emulsions diverge greatly as the emulsifier concentration increases, although the η_0 values for the latter two emulsions show no unusual changes.

The shape of the curves at the two highest φ concentrations suggests an exponential relationship. Plotting ln η_{rel} against C (Fig. 2) gives

$$\ln \eta_{rel} = aC + b \qquad [1]$$

where a is the slope of the line and b is a constant (Fig. 5)

$$\eta_{rel} = e^{aC+b}. \qquad [2]$$

Axon's data cover much smaller changes in φ (27–35%) and emulsifier concentration (0.2–1.0%). In spite of this the influence of emulsifier concentration on the viscosity of the systems that contain cetyl alcohol and

sodium lauryl sulphate is recogniseable, though it is not so pronounced as before.

In Fig. 3 viscosity is plotted against concentration of sodium lauryl sulphate for the different φ values employed. Unfortunately the original paper quotes the φ values as % *w/w*, but this will not affect the conclusions. The density of the inner phase remains constant for any given percentage concentration cetyl alcohol, and the only variable in the continuous phase is the sodium lauryl sulphate. Straight line relationships result in every case; their slope becomes steeper as the *w/w* disperse phase concentration increases.

This suggests that the effect on η, due to increase in the concentration of sodium lauryl sulphate, cannot be wholly explained in terms of the change in η_0. Furthermore, the effect of emulsifier concentration on emulsion viscosity becomes more pronounced as disperse phase concentration rises. By plotting the gradient of the straight lines (η/c) against φ it can be shown that this effect increases linearly with φ.

The data provided by *van der Waarden* (7) in a study of the electroviscous effect in oil-in-water emulsions stabilised by sodium naphtha sulfonates can be examined in the same way. Fig. 4 illustrates the effect of C on η_{rel} at different values of φ from approximately 5–32%. *Van der Waarden*'s publication expresses emulsifier concentrations as percentage weight in the emulsified oil. These values have been converted into % C. When η_{rel} is plotted against C for the different values of φ, straight line graphs are obtained at the lower φ values (approximately 5 to 20%), and a curve of exponential form at the highest φ value.

The equation for the lower φ range is of the form $\eta_{rel} = aC + b$; that for the highest φ concentration can be represented by $\eta_{rel} = e^{aC+b}$ (Fig. 5).

When plotting the above no allowance was made for the slight variation in φ, at the different φ levels, as C increased. The differences were quite small however. The largest deviation was at the highest φ concentration, and this would not explain the observed pronounced rise in η_{rel} as C increased, for φ decreased in this region.

The exponential form e^{aC+b} can be expanded in the form of a series

$$1 + (aC + b) + \frac{(aC+b)^2}{2!} + \frac{(aC+b)^3}{3!} \cdots$$

When C is very small this reduces to

$$\eta_{rel} = 1 + aC + b$$

so that

$$\eta_{sp} = aC + b \qquad [3]$$

where η_{sp} is the specific increase in viscosity. Replotting *van der Waarden*'s data in the form η_{sp} v. C gives good agreement with equation [5] for values of C up to 7%.

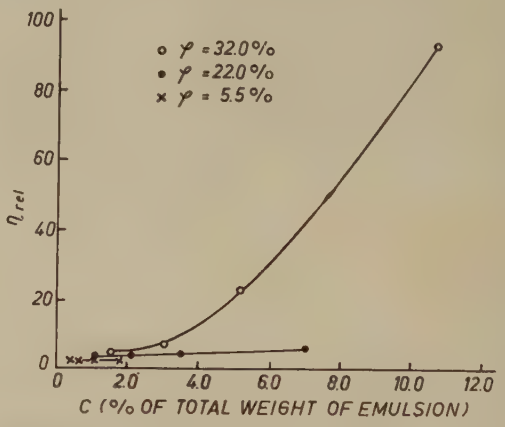


Fig. 4. Correlation η_{rel} and C for different φ values – *van der Waarden*'s data

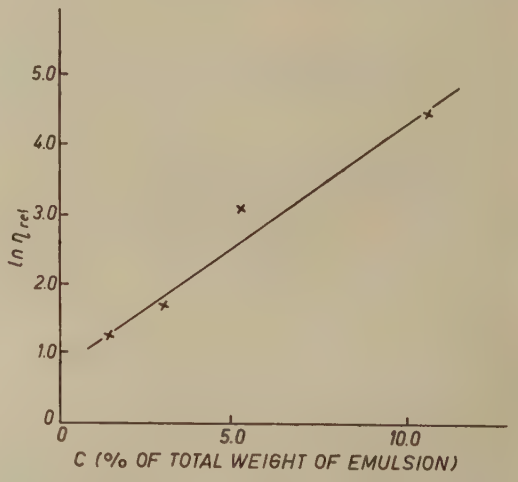


Fig. 5. Exponential relationship of η_{rel} and C, for 32,0% oil-in-water emulsions – *van der Waarden*'s data

In this instance the exponential equation [2] can therefore be regarded as an extension of equation [3] at higher values of C, in the same way as a power series of φ has been introduced as an extension to *Einstein*'s viscosity equation to allow for the increased interaction between the particles at higher values of φ than originally considered.

For a final example of these effects use may be made of the results reported by *Lawrence*

(8). If the data is plotted in the same way as before the effect due to C is greater at the higher φ value (Fig. 6).

We may conclude that the most accurate representation of the effect of emulsifier concentration on emulsion viscosity would be a three-dimensional diagram in which the influence of φ is also included.

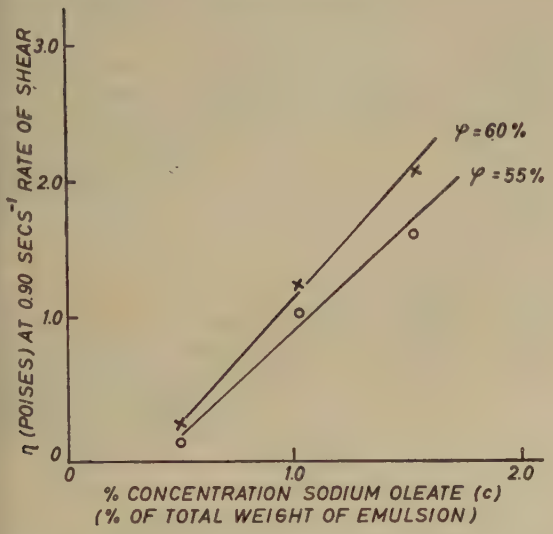


Fig. 6. Influence of C on η at different φ levels, *Lawrence* and *Rothwell*'s data

Discussion

The effect on η of variation in C at different levels of φ may be attributed to more than one cause. It depends on the type of emulsion and the chemical structure of the emulsifying agent.

In oil-in-water emulsions stabilised by anionic agents a diffuse double layer develops at the liquid-liquid interface. Its thickness depends on C. *Van der Waarden* (7)attributes the electroviscous effect to the presence of a layer of strongly absorbed water molecules around the droplets. He suggests that the presence of a strong electric charge near the surface of the droplets causes them to behave as if they were surrounded by a rigid water film of 35 Å thickness. *Kremnev* and *Soskin* (9) proposed the existence of an hydrated film around the globules and claimed that its thickness became independent of C only at concentrations above 5%. Interfacial film thicknesses of the order of 100 Å were calculated for some emulsions. *Hansen* and his co-workers (10), on the other hand, ascribe the electroviscous effect in silver iodide sols to the interaction between the double layers of the particles.

All the oil-in-water emulsions considered here were relatively dilute. In *Axon*'s studies (3) the concentrations of C employed were very low, so that the electro-viscous effect on η would be small. *Van der Waarden*'s emulsions (7), on the other hand, covered a much wider range of C and φ. Irrespective of which of the mechanisms quoted in the previous paragraph is responsible for the electro-viscous effect, the net result of increasing C appears to be an increase in the effective diameter of the oil globules in all cases. This leads to a decrease in the distance separating the globules. The effect will be of no importance at very low values of φ, where the inter-particle distance greatly exceeds their diameter. But at higher φ values the globules are separated by much thinner films of continuous medium, and their interaction will be much more pronounced.

Another factor which might require consideration at the higher values of φ, both for oil-in-water and water-in-oil emulsions, is the viscosity of the fluid films of continuous medium. *Derjaguin* and *Samygin* (11) showed that the viscosity of very thin films of liquid is quite different from their viscosity in bulk. Thus films of 1000 Å thickness showed a viscosity of twice the normal value; films of 200 Å thickness showed a viscosity of five times the normal value. All the proposed equations that relate emulsion viscosity (η) to the viscosity of the continuous medium (η_0) indicate a direct proportionality between the two. In very dilute emulsions η_0 represents the true viscosity of the continuous medium in bulk. But when φ increases, and the layer of continuous medium between the globules becomes thinner, η_0 can no longer be adopted as its viscosity. The discrepancy between the true viscosity and η_0 becomes greater as φ increases to give concentrated tightly packed emulsions. Increase in C under these conditions will affect the thickness of the film of continuous medium, and consequently its viscosity.

Van den Tempel (12) claims that the flocculated oil globules in very concentrated oil-in-water emulsions are separated from each other by a film of continuous medium of approximately 100 Å thickness. The precise thickness depends on the composition of the continuous phase.

Water-in-oil emulsions possess non-polar continuous media so that the formation of an electrical double layer around the dispersed globules is hindered. Furthermore, if non-

ionic emulsifying agents are used the observed phenomena cannot be explained in the same way as for oil-in-water emulsions. As result, the water globules in concentrated systems should approach to within smaller distances than the 100 Å postulated for oil-in-water emulsions, and only *London–van der Waals* attraction forces need be considered.

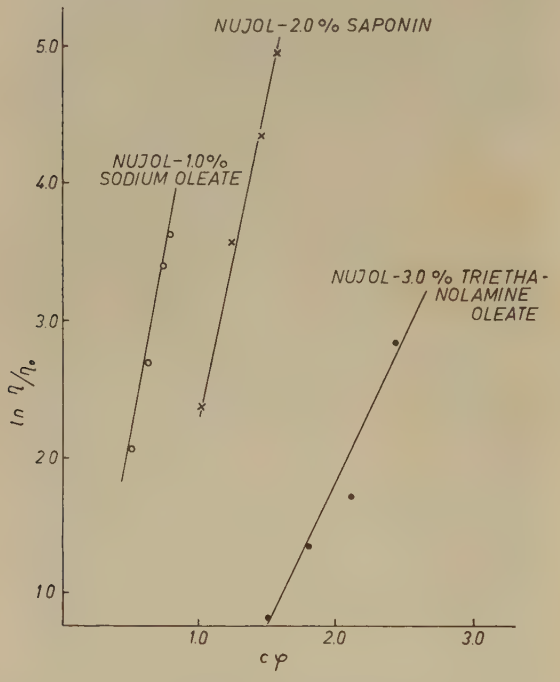


Fig. 7. $\ln \eta/\eta_0$ vs $C\varphi$ for emulsion viscosity data of *Broughton* and *Squires*

Increase in C influenced the flow properties of the water-in-oil emulsions only at φ values above 50% (4). In addition, these systems exhibited yield values, i.e. certain shearing stresses had to be applied before the emulsions commenced flow, and still higher stresses were necessary before Newtonian flow was established. These observations suggest that at the lower φ values the forces of attraction between the water globules were negligible.

The concentrations of sorbitan sesquioleate employed in the formation of these emulsions greatly exceeded the C.M.C. Under such conditions the adsorption of polymolecular layers of emulsifying agent at the liquid-liquid interface appears likely. The extent of this adsorption would depend on C. These adsorption layers of emulsifier may be in the form of molecular chains swollen with oil. In any event, the resultant effect is a decrease in the distance separating the water globules, and eventually they might conceivably be linked together by means of oriented multilayers of stabiliser (13). The probability of this state being attained would grow with increase in φ.

The viscosities of the emulsions considered here fit an equation of the form

$$\ln \eta_{rel} = aC\varphi + b\,. \qquad [4]$$

This indicates an exponential relationship between η_{rel} and C as well as with φ, and allows for the increase in η at constant φ. Whilst C represents the percentage concentration of emulsifying agent it would possibly

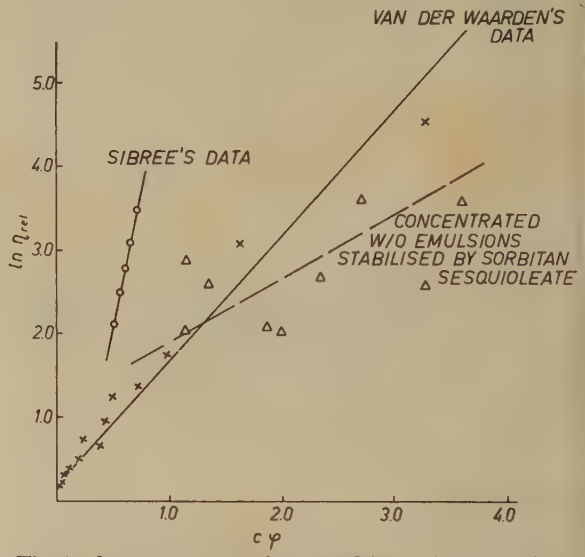


Fig. 8. $\ln \eta_{rel}$ vs $C\varphi$ for emulsion viscosity data of various workers

be more correct to express it in terms of gram-molecular concentration. For emulsifying agents such as "Blown oils", where the chemical composition is not known with any certainty, this might prove difficult however.

Eq. [4] bears a close resemblance to *Richardson*'s equation [14] as modified by *Broughton* and *Squires* (1).

$$\ln \eta_{rel} = K\varphi + A \qquad [5]$$

where K and A are constants. It suggests that K in this latter equation represents a function of C. Eq. [4] has been successfully applied to *Broughton* and *Squires*' own data (Fig. 7).

If *van der Waarden*'s data are now replotted as $\ln \eta_{rel}$ against $C\varphi$ a straight line graph results (Fig. 8). This eliminates the drawing of individual graphs for the range of C used at each different φ level, as in Fig. 4. The constants calculated for this relationship were $a = 1.41$, and $b = 0.16$.

Similarly Eq. [4] has been applied to the data for concentrated water-in-oil emulsions given in Fig. 1 and some other data from the original paper (4) so as to cover a φ range of 56–78%. a and b were 0.78 and 1.1 respectively (Fig. 8). Thus Eq. [4] holds for both dilute and concentrated emulsions. When these same data were interpreted by *Sibree*'s modification (14) of *Hatschek*'s equation (16)

$$\eta_{rel} = \frac{1}{1 - \sqrt[3]{h\varphi}} \qquad [6]$$

the calculated values of h – the "volume factor" – ranged from 0.95–1.29 depending on the values of C and φ.

Since the proposed equation appeared more suited to concentrated water-in-oil emulsions than Eq. [6] it was considered of interest to apply it to some of *Sibree*'s own data also. The example taken was one of concentrated water-in-oil emulsions stabilised by *Schou*'s oil, in which φ ranged from 50%–70%, and C was kept constant at 1.0%. *Sibree* found that, in general, h decreased as φ increased. Fig. 8 shows the plot of ln η_{rel} against $C\varphi$ for these emulsions. A very good linear agreement is obtained with single values of a and b that cover the whole range of φ. The calculated values of a and b were 6.2 and — 0.16 respectively.

It appears therefore that Eq. [4] affords a more suitable expression in so far as a and b have constant values over the whole range of C and c, φ for any particular emulsifying agent. In addition, as pointed out previously, its application is not restricted to emulsions with φ values over 50% as is the case with Eq. [6]. But, in common with both Eqs. [5] and [6] the values of the constants depend on the emulsifying agent employed. From the examples taken it would not appear that substitution of gram-molecular concentrations for % concentration will alter this.

Summary

The viscosity of emulsions is affected by the concentration of emulsifying agent normally employed in their preparation. This applies to both oil-in-water and water-in-oil systems. The effect is not constant for all emulsions that contain the same constituents irrespective of volume concentration disperse phase. On the contrary, it increases as the emulsions become more concentrated.

The magnitude of the change with increasing disperse phase concentration depends on the type of emulsion and the chemical structure of the emulsifying agent.

An equation is proposed that relates η_{rel} exponentially to both volume concentration of disperse phase and concentration of the emulsifying agent.

Zusammenfassung

Die Viskosität von Emulsionen wird von der Konzentration des Emulgators beeinflußt, der normalerweise zur Präparation notwendig ist. Dies gilt sowohl für Öl-in-Wasser- als Wasser-in-Öl-Systeme. Der Effekt ist nicht für alle Emulsionen, die dieselben Bestandteile hinsichtlich der Volumenkonzentration der dispersen Phase enthalten, konstant. Im Gegenteil, er wächst, wenn die Emulsionen konzentrierter werden.

Die Höhe der Änderung mit ansteigender Konzentration an disperser Phase hängt vom Typus der Emulsion und der chemischen Struktur des Emulgators ab.

Eine Gleichung wird vorgeschlagen, die η_{rel} exponentiell mit der Volumenkonzentration der dispersen Phase und der Konzentration des Emulgators in Beziehung setzt.

References

1) *Broughton, J.* and *L. Squires*, J. Phys. Chem. **42**, 253 (1938); *Toms, B. A.*, J. Chem. Soc. **1941**, 542; *Sumner, C. G.*, Trans. Faraday Soc. **36**, 272 (1940); *Sherman, P.*, J. Colloid Sci. **10**, 63 (1955).

2) *Wilson, C. L.* and *J. Parkes*, Quart. J. Pharm. Pharmacol. **9**, 188 (1936).

3) *Axon, A.*, J. Pharm. Pharmacol. **8**, 762 (1956).

4) *Sherman, P.*, J. Soc. Chem. Ind. Suppl. Issue No. 2, **69**, 540 (1950).

5) *Sherman, P.*, Manuf. Chemist **1955**, 306.

6) *Sherman, P.*, Research (London) **8**, 396 (1955).

7) *Van der Waarden, M.*, J. Colloid Sci. **9**, 215 (1954).

8) *Lawrence, A. S. C.* and *E. Rothwell*, Proc. 2nd. Intern. Congr. Surface Activity London **1**, 499 (1957).

9) *Kremnev, L. Ya.* and *S. A. Soskin*, Kolloid-J. (russ.) **9**, 269 (1947); *Kremnev, L. Ya.* and *N. I. Kuibina*, Kolloid-J. (russ.) **13**, 38 (1951).

10) *Harmsen, G. J., van Schooten, J.* and *G. Th. Overbeek*, J. Colloid Sci. **8**, 64, 72 (1953).

11) *Derjaguin, B. V.* and *M. M. Samygin*, Akad. Nauk. S.S.S.R., Rastvorov **1**, 59 (1941).

12) *Van der Tempel, M.*, Proc. 2nd. Intern. Congr. Surface Activity, London **1**, 40 (1957).

13) *Cockbain, E. G.*, Trans. Faraday Soc. **48**, 185 (1952).

14) *Richardson, E. G.*, Kolloid-Z **65**, 32 (1933).

15) *Sibree, J. O.*, Trans. Faraday Soc. **26**, 26 (1930); **27**, 161 (1931).

16) *Hatschek, E.*, Kolloid-Z. **8**, 34 (1911).

17) Quoted in *Clayton's* 'Emulsions and Their Technical Treatment' 5th. Edition, revised by *C. G. Summer* (London 1954).

Aus dem Forschungslabor Momotani-Juntenkan, Ichioka Osaka
und dem Chemischen Institut der Osaka Universität, Nakanosima Osaka (Japan)

Die Untersuchung der Adsorptionskomplexe von Polymeren mit grenzflächenaktiven Substanzen. III

Von Shuji Saito und Hirotaka Hirata

Mit 9 Abbildungen

(Eingegangen am 28. Februar 1959)

Das Solubilisationsvermögen der Adsorptionskomplexe von Polymeren mit grenzflächen-aktiven Substanzen (Netzmittel, Waschmittel. Weiter abgekürzt Netzmittel) ist in vielen Fällen größer als das von Netzmittel allein. In diesen Fällen tragen die Eigenschaften von Polymeren am stärksten zur Solubilisation bei, wenn auch die Rolle des adsorbierten Netzmittels dabei unentbehrlich ist. Gewöhnlich tritt die Solubilisation in Netzmittellösung oberhalb der kritischen Mizellenkonzentration (CMC) auf. Die Regel ist aber für Solubilisation in Polymeren-Netzmittellösung (abgekürzt P-N-Lösung) nicht gültig, und zwar beginnt die Solubilisation schon unterhalb der CMC, obwohl die Adsorption des Netzmittels dabei nur gering ist. Oberhalb der CMC geschieht die Adsorption des Netzmittels an Polymeren nicht als Mizellen, wie sie in der Abwesenheit der Polymeren vorhanden sind (1,2). Durch Zufügen der Polymeren erfolgt also Zunahme der Solubilisation wegen Bildung von Polymeren-Netzmittelkomplex (P-N-Komplex) und gleichzeitig Abnahme der Solubilisation in den gewöhnlichen Mizellen, weil zur Komplexbildung durch Adsorption einige der Mizellen auseinander aufgelöst und an das Polymere adsorbiert werden. Wenn das Solubilisationsvermögen eines P-N-Komplexes, das von seiner Zusammensetzung abhängt, kleiner als das von reinen Netzmittelmizellen ist, so wird Abnahme der Solubilisation durch Zufügen der Polymeren verursacht. Ein solches Beispiel haben wir schon bei der Solubilisation vom öllöslichen Farbstoff Yellow OB in der Komplexlösung von dem Polyelektrolyt (Poly-acrylsäure) mit kationischem Netzmittel gefunden (3).

Im folgenden wurde der Einfluß der Komplexbildung der *nichtionogenen* Polymeren Poly(propylenglykol) mit einigen Netzmitteln auf die Solubilisation von Dimethylaminoazobenzol (DMAB) untersucht, da wir in diesem System den obigen Effekt des Polymerenzusatzes beobachteten.

Weitere Untersuchungen über die Wechselwirkung von Netzmitteln mit Zusätzen wie wasserlösliche organische Lösungsmittel oder nicht-ionische Netzmittel wurden ebenfalls erforscht.

Die wässerige Lösung von Poly(propylenglykol) oder Poly(vinylmethyläther) trübt sich durch Temperaturerhöhung, wird aber durch Zusatz von Netzmittel durchsichtig. Diese Erscheinung wurde ebenfalls untersucht.

Versuchsmaterialien

1. Netzmittel

a) Anionisch: Natrium-Dodecylsulfat (NDS), Natrium-Myristylsulfat (NMS), Natrium-Cetylsulfat (NCS). Sie sind dieselben wie die früher berichteten (1).

b) Kationisch: Dodecyltrimethylammonium-Chlorid (DTC), Myristytrimethylammonium-Chlorid (MTC), Cetyltrimethylammonium-Chlorid (CTC), Stearyltrimethylammonium-Chlorid (STC). Diese Substanzen sind die gereinigten Produkte von Nihon Yusi GmbH (Amagasaki). Cetylpyridinium-Bromid (CPB), ein Produkt der Firma L. Light & Co. (England), wurde durch Ätherextraktion gereinigt.

c) Nicht-ionisch: Poly(äthylenglykol)-Lauryläther (BL-60), ein Produkt von Firma Nikko Shokai (Tokio), wurde durch Extraktion mit Hexan und Petroleumäther gereinigt.

2. Polymere

Poly(vinylpyrrolidon) K 25 (PVP). Poly(propylenglykol) Molekulargewicht 1200 (PPG). Poly(äthylenglykol) Molekulargewicht 4000 (PEG). Polyacrylsäure (PAS). Sie sind dieselben wie die früher gebrauchten (1, 2). Poly(vinylmethyläther) Polymerisationsgrad 700 (PVM), ein Produkt von Mitsubishi Kasei GmbH (Kawazaki), wurde aus der heißen wässerigen Lösung gefällt und damit gereinigt.

3. Farbstoffe

2-2-Aminonaphthylazotoluol (Yellow OB). Dimethylaminoazobenzol (DMAB, im vorigen Berichte Dimethyl Yellow). Diese öllöslichen Farbstoffe für den Solubilisationsversuch sind dieselben wie früher (1, 2).

Versuchsmethodik

Die Versuchsmethode der Farbstoffsolubilisation ist dieselbe wie schon beschrieben (1). Die klare Lösung von PPG-Netzmittel wird manchmal trüb bei der Farbstoffsolubilisation, aber die Trübung verschwindet durch

Abkühlung. Der Solubilisationsversuch wurde bei 30 °C im durchsichtigen Zustand angestellt. Die Solubilisation von DMAB wurde bei p_H 9 mit Borax-Boratpuffer ausgeführt, da bei p_H 9 der Farbumschlag durch Zusätze nicht geschieht (4).

Die Phasentrennungstemperatur (T_p), bei der die PPG-Lösung beträchtlich weiß-trüb wird, wurde nach der gewöhnlichen einfachen Methode gemessen (5).

Versuchsergebnisse und Diskussion

1. Solubilisation der Farbstoffe

(1) Die Versuche mit PPG und anionischen Netzmitteln

Das wasserunlösliche PPG von höheren Molekulargewichten wird solubilisiert nicht nur in ionischen Netzmittellösungen, sondern auch in nichtionischen Netzmittellösungen (1). Daraus läßt sich folgern, daß diese Netzmittel auch an wasserlöslichen PPG von niederen Molekulargewichten im Wasser adsorbieren. Über die Wechselwirkung hierbei wurde teilweise schon berichtet (1).

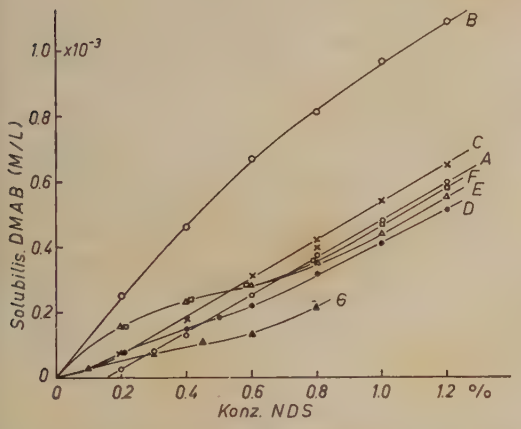


Abb. 1. Solubilisation von DMAB in NDS-Lösungen bei 30 °C. *A*: Ohne Zusatz (Normalkurve), *B*: PVP. 0,38%, *C*: PEG. 0,5%, *D*: PPG. 0,13%, *E*: PPG. 0,38%, *F*: PPG. 0,64%, *G*: n-Butanol 5%

kurve, und erst bei höheren NDS-Konzentrationen wird die Kurve parallel zur Normalkurve (Abb. 1. D, E, F). Dies ist ein neuer Fall des Zusatzeffektes von Polymeren, in anderen Worten, eine antigistische Wirkung hinsichtlich der Solubilisation.

Bei der Solubilisation von Yellow OB im gleichen System wirkt der Polymerenzusatz bei jeder NDS-Konzentration immer solubilisationserhöhend (Abb. 2. B, C). Die Tangente der Solubilisationskurve von Yellow OB in PPG-NDS-Lösung ist bei der niederen NDS-Konzentration größer als bei der Normalkurve. Sie wird mit zunehmender Netzmittelkonzentration kleiner, und erst bei der höheren NDS-Konzentration wird die Kurve linear und parallel zur Normalkurve. Die Neigung der Solubilisationskurve von Yellow OB ist wesentlich dieselbe wie bei DMAB.

Angenommen, die Zusammensetzung des P-N-Komplex beim Solubilisationsprozeß sei unveränderlich, wie schon bei den Systemen PVP- oder PVA-NDS bemerkt wurde (1,

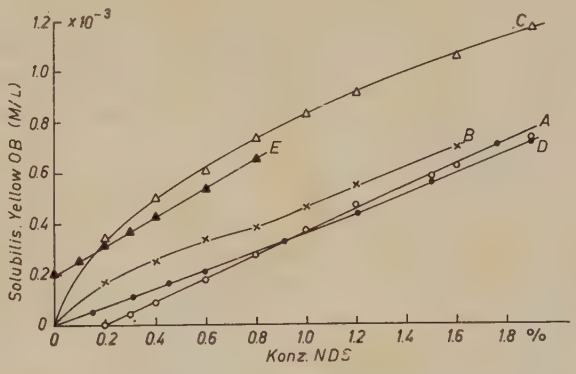


Abb. 2. Solubilisation von Yellow OB in NDS-Lösungen bei 30 °C. *A*: Ohne Zusatz (Normalkurve), *B*: PPG 0,13%, *C*: PPG 0,38%, *D*: n-Butanol 5%, *E*: BL-60 0,2%

Setzt man der wässerigen anionischen Netzmittellösung eine bestimmte Menge von Polymeren wie PVP, PEG, Methylcellulose usw. zu, so nimmt stets die Solubilisation von Yellow OB zuerst zu, anschließend läuft die Solubilisationskurve von P-N-Lösung linear und parallel zur Lösung des Netzmittels allein (Normalkurve). Der Verlauf wurde durch die Sättigung der Adsorption des Netzmittels an das Polymere erklärt (2). Das gleiche wurde beim System PVP- oder PEG-NDS zur Solubilisation von DMAB gefunden (Abb. 1. B, C).

Die Solubilisationskurve von DMAB in PPG-NDS-Lösung schneidet die Normal-

2), dann wird die Solubilisationsmenge S in der P-N-Lösung durch die folgende Gleichung dargestellt.

$$S = Sm + Spn$$

Sm: Solubilisationsmenge in Mizellen aus Netzmittel allein. *Spn*: Solubilisationsmenge im P-N-Komplex.

Wenn die Zunahme von *Spn* kleiner als die Abnahme von *Sm* ist, wie oben angedeutet, wird die Wirkung des Polymerenzusatzes antigistisch.

Bei der Solubilisation in dem P-N-Komplex wird das Solubilisat durch seinen engen Kontakt mit dem Polymeren beeinflußt (1). Die direkte Berührung wird aber verhindert, wenn die Polymeren durch Netzmittel-

adsorption mehrschichtig vollkommen bedeckt wären. Das Solubilisationsvermögen des P-N-Komplexes wird also mit der adsorbierten Menge an Netzmittel verändert. Nach Erreichen der Sättigung mit adsorbiertem Netzmittel läuft die Solubilisationskurve somit der Normalkurve parallel.

Bekanntlich ist PPG hydrophober als PVP oder PEG. So wird die Adsorptionsmenge von Netzmittel an PPG größer sein als an PVP oder PEG.

Das Solubilisationsvermögen eines P-N-Komplex ist von der Affinität des Solubilisates an das Polymere abhängig (1). Man kann die Affinität durch die Löslichkeit des Solubilisates im Polymeren abschätzen. Da reines PPG von verschiedenem Polymerisationsgrad zur Löslichkeitsmessung von öllöslichen Farbstoffen zu zäh ist, wurde der Versuch mit einer 66% wässerigen Lösung des PPG vom Molekulargewicht 300 bei 30 °C durchgeführt. Daraus wurde bestätigt, daß die Löslichkeit von Yellow OB in PPG ($2{,}5 \times 10^{-2}$ M/l) größer als die von DMAB (1×10^{-2} M/l) ist, wodurch die Ergebnisse Abb. 1 und 2 verständlich sind. Das Solubilisationsvermögen von NDS-Mizellen für Yellow OB ist dagegen kleiner als für DMAB *).

Ähnliche Feststellungen gelten auch für das System PPG-NMS.

(2) Die Versuche mit PPG und kationischen Netzmitteln

Bei Solubilisation von Yellow OB in kationischer Netzmittellösung haben wir kaum einen Einfluß des Polymerenzusatzes beobachtet (1). Während bei der DTC-Lösung der Zusatz von PPG zur Solubilisation von Yellow OB synergistisch wirkt (Abb. 3. D; auch Abb. 13 in [1]), wird es stark antigistisch bei CTC, STC, CPB für verhältnismäßig höhere Konzentrationen (Abb. 3. A, C. Abb. 4. A–D). Zur Solubilisation von DMAB oder Yellow OB in MTC-Lösungen von variierenden Konzentrationen unter Zufügen von PPG bestimmter Konzentration (Abb. 5. A, C, G, I) ist die Wirkung des Polymerenzusatzes ähnlich wie im Falle PPG-NDS für DMAB (Abb. 1), d. h. der PPG-Zusatz wirkt in Bezug auf Solubilisation synergistisch oder antigistisch je nach der Netzmittelkonzentration. Bei noch höherer DTC-Konzentration wird das Zufügen von PPG, nach der obigen Betrachtung, wahrscheinlich antigistisch wirken (Abb. 4. F, G).

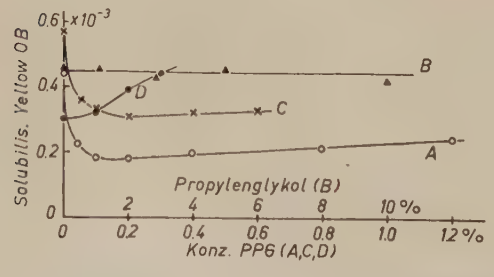


Abb. 3. Solubilisation von Yellow OB in kationischen Netzmittellösungen bei 20 °C. *A*: STC 0,06%, PPG, *B*: STC 0,06%, Propylenglykol, *C*: CTC 0,17%, PPG, *D*: DTC 0,26%, PPG

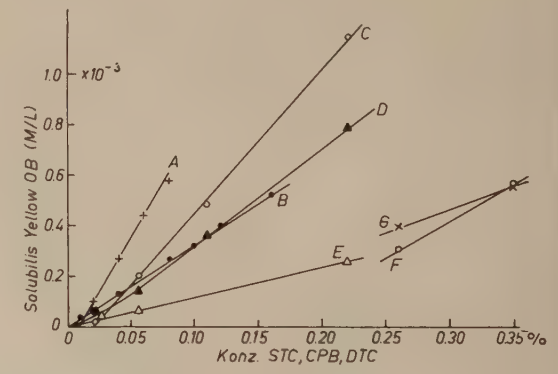


Abb. 4. Solubilisation von Yellow OB in STC- und CPB-Lösungen. *A*: STC, ohne Zusatz (Normalkurve), *B*: STC, PPG 0,4% bei 20 °C. *C*: CPB, ohne Zusatz (Normalkurve), *D*: CPB, PPG 0,2%, *E*: CPB, n-Butanol 5% bei 30 °C. *F*: DTC, ohne Zusatz (Normalkurve), *G*: DTC, PPG 0,2% bei 20 °C

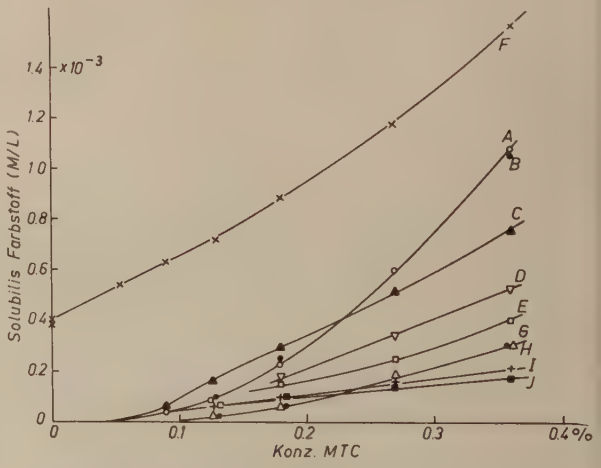


Abb. 5. Solubilisation von Yellow OB in MTC-Lösungen. *A*: ohne Zusatz, *B*: PEG 0,5%, *C*: PPG 0,25%, *D*: n-Butanol 2,5%, *E*: n-Butanol 5%, *F*: BL-60 0,4%. Solubilisation von DMAB in MTC-Lösungen. *G*: ohne Zusatz, *H*: PEG 0,5%, *I*: PPG 0,25%, *J*: n-Butanol 5%

*) Berichtigung: Der Wert (*R*) in Tab. 1 von (1) soll heißen $1{,}4 \times 10^{-2}$ für Yellow OB statt $2{,}0 \times 10^{-2}$, wie aus der KurveA in Abb. 2 ersichtlich ist.

(3) Über die Wechselwirkung von Netzmitteln mit anderen nicht-ionischen Zusätzen

Der Zusatz von wasserlöslichen organischen Lösungsmitteln beeinflußt ebenfalls das Solubilisationsvermögen des Netzmittels. Unter den wasserlöslichen Alkoholen ist n-Butanol am stärksten wirksam, doch quantitativ weniger ausgeprägt als ein Polymerenzusatz (Abb. 1, G. Abb. 2, D. Abb. 4, E. Abb. 5, D E J). Propylenglykol wirkt kaum (Abb. 3, B). Unsere (Abb. 10, 11 in [1]) oder die nicht systematisierbaren Ergebnisse von *Kolthoff* und *Graydon* (6) über die Wirkung eines Zusatzes von niedermolekularen Substanzen auf die Solubilisation sollten als ein besonderer Fall von Polymerenzusatzeffekt angesehen werden.

Die Wechselwirkung zwischen ionischen und nicht-ionischen Netzmitteln wurde kürzlich untersucht (7–10), aber dabei kaum der Einfluß auf das Solubilisationsverhalten erforscht. Die Solubilisation in einer Mischlösung von NDS und BL-60 (Abb. 2, E) verläuft nicht einfach additiv, weil sich sowohl die Bildung von gemischten Mizellen als auch die Wechselwirkung von NDS mit hydrophilen Teilen von nicht-ionischen Netzmitteln, in diesem Fall PEG, auf die Solubilisation in komplizierter Weise gegenseitig beeinflussen werden (Abb. 19 in [2]). Dagegen bedarf es bei der Wechselwirkung von kationischem Netzmittel mit BL-60 (Abb. 5, F) keiner Rücksicht auf den letzteren Effekt, weil zwischen PEG und kationischem Netzmittel kaum eine Wechselwirkung bezüglich Solubilisation vorhanden ist (Abb. 5, A B, G H. auch Abb. 4 in [2], Abb. 9 in [1]). In der Mischlösung von MTC und BL-60 (Abb. 5, F) wirkt also nur die Bildung von gemischten Mizellen auf die Solubilisation. Nähere Erörterungen über diese Erscheinung möchten die Autoren später mitteilen.

(4) Die Solubilisation in der ionischen Netzmittellösung bei Gegenwart von Polyelektrolyt mit umgekehrter Ladung

Der Niederschlag von PAS-STC-Komplex löst sich im Wasser bei übermäßigem Zusatz von STC (11). Das Solubilisationsvermögen von STC nimmt durch Zusatz von PAS erheblich ab, bei hoher Konzentration jedoch nimmt es etwas zu (Abb. 6).

Selbstverständlich werden die STC-Mizellen durch Zusatz von negativ geladener PAS abgebaut, was die Solubilisation ausgeprägt beeinflußt. Das Verhalten ähnelt dem beim Zufügen von PPG zur Netzmittellösung. Im rechten Teile der Kurven, in dem die Menge von zugesetzter PAS die des kationischen Netzmittels überwiegt, sind die Komplexe elektrisch negativ geladen. Zur Solubilisation von Yellow OB an diese Komplexe wirkt PAS synergistisch. Über den synergistischen Effekt am PAS-Zusatz auf die Solubilisation in einer Netzmittellösung mit der gleichen Ladung wurde schon berichtet (Abb. 14 in [1]), wobei die Mizellen vielleicht nur wenig abgebaut werden.

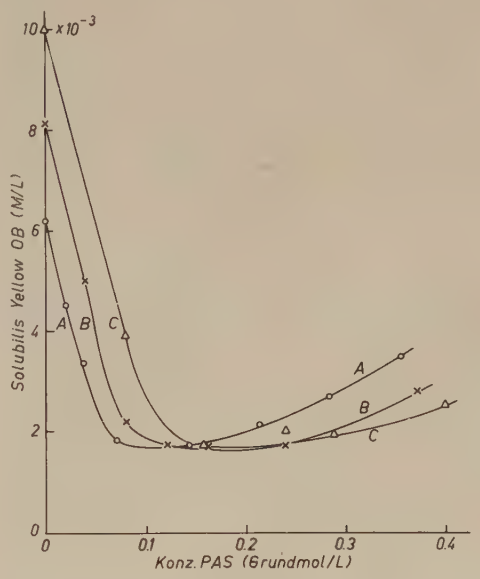


Abb. 6. Solubilisation von Yellow OB in STC-Lösungen unter Zusatz von PAS. *A*: STC 0,6%, *B*: STC 0,8%, *C*: STC 1% (0,029 M/l)

2. Die Trübungserscheinung in PPG-Netzmittellösung

Die klare wässerige Lösung von PPG, Methylcellulose oder PVM wird bei Temperaturerhöhung trüb. Die Temperatur, bei der die Trübung am stärksten auftritt, nennen wir die Phasentrennungstemperatur (T_p). T_p ist abhängig nach der Art von Zusatz und dessen Konzentration. Abb. 7 zeigt den Zusammenhang zwischen T_p und der Konzentration des zugefügten Netzmittels oder Äthanols zu einer 0,4% PPG-Lösung. Daraus ersieht man, daß die anionischen Netzmittel (A B) eine stärkere T_p-erhöhende Wirkung als die kationischen (C D) mit gleicher Alkylkette oder als das nicht-ionische Netzmittel BL-60 (E) ausüben. Äthanol, ein gutes Lösungsmittel von PPG, zeigt eine weitaus schwächere Wirkung als die obengenannten Netzmittel (F).

Der Zusammenhang zwischen T_p und der Konzentration von PPG bei bestimmtem molarem Verhältnis r = (Mol PPG/Mol Netz-

mittel) ist in Abb. 8 wiedergegeben. Die Kurven A–F sind parallel zueinander, weil bei diesen r-Werten die Konzentration von zugesetztem Netzmittel immer oberhalb der CMC bleibt. Da die Adsorption von Netzmittel an das Polymere oberhalb der CMC auffallend zunimmt, ist zu vermuten, daß

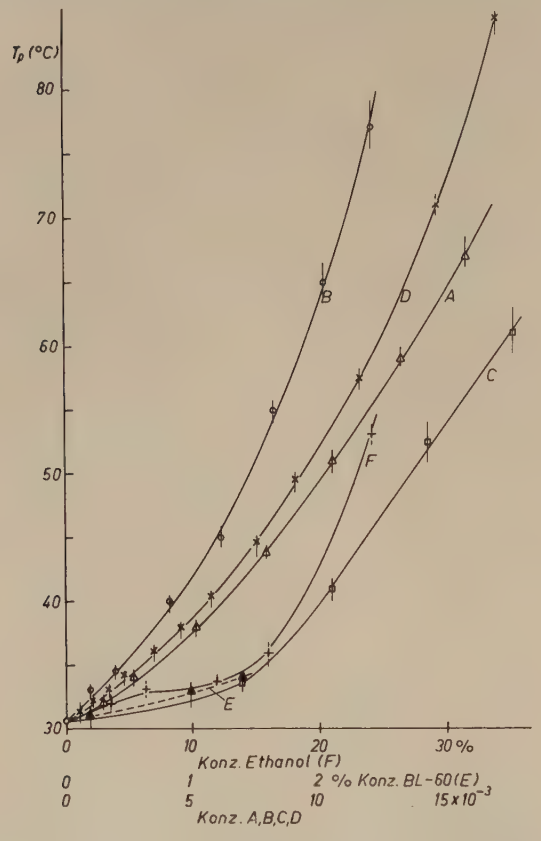


Abb. 7. T_p (C°) von 0,4% PPG-Lösung unter Zusatz von verschiedenen grenzflächen-aktiven Substanzen und Äthanol. A: NDS, B: NCS, C: DTC, D: STC, E: BL-60, F: Äthanol

sich die Zusammensetzung der P-N-Komplexe der Systeme B–F durch Verdünnung nicht verändert. Für die verdünnten Lösungen solcher PPG-Netzmittel-Komplexe (B–F) kann man aus folgender Gleichung näherungsweise die Phasentrennungswärme ΔHp pro Mol PPG (von der klaren zur trüben Lösung) berechnen.

$$2{,}30 \log C = \frac{\Delta H p}{R T} - K .$$

C: Konzentration von PPG in Mol/l. T: T_p ausgedrückt als absolute Temperatur. R: Gaskonstante. K: eine Konstante.

Wie aus der Abb. 9 ersichtlich, sind die Kurven (B–F) in Abb. 8 linear und parallel zur Kurve der wässerigen PPG-Lösung (A), aus der man $\Delta Hp = 40$ kcal/Mol PPG (endotherm) erhält und man sieht, daß sie vom Netzmittelzusatz und dessen Ladung unabhängig ist. Da der Polymerisationsgrad von PPG (Molekulargewicht 1200) 21 ist, wird $\Delta Hm = \Delta Hp/21 = 2$ kcal/Grundmol PPG. Angenommen, ein Grundbaumolekül des PPG lagert an seinen Äther-Sauerstoff ein Wassermolekül an und etwa die Hälfte der Grundmoleküle des PPG trägt zur Phasentrennung effektiv bei, dann ergibt sich ΔHm

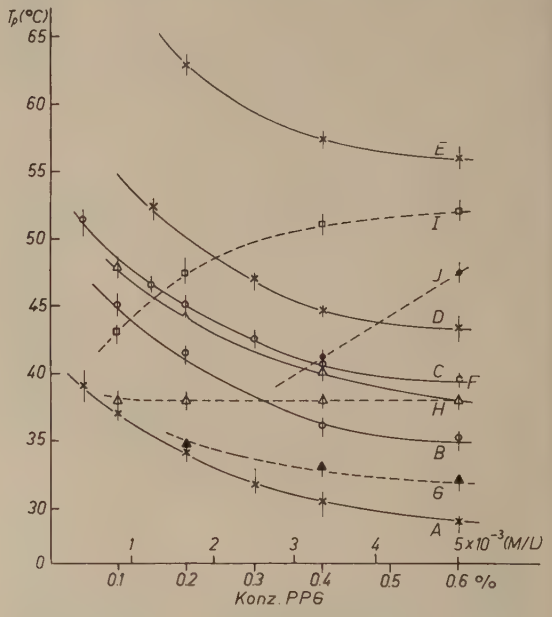


Abb. 8. T_p (C°) von PPG-Lösung unter Zusatz von grenzflächen-aktiven Substanzen bei bestimmtem Verhältnis $r = \frac{\text{Mol PPG}}{\text{Mol Netzmittel}}$. A: ohne Zusatz von Netzmittel, B: STC $r = 0{,}95$, C: STC $r = 0{,}58$, D: STC $r = 0{,}44$, E: STC $r = 0{,}29$, F: NCS $r = 0{,}83$, G: NDS $r = 1{,}3$, H: NDS $r = 0{,}67$, I: NDS $r = 0{,}32$, J: DTC $r = 0{,}32$

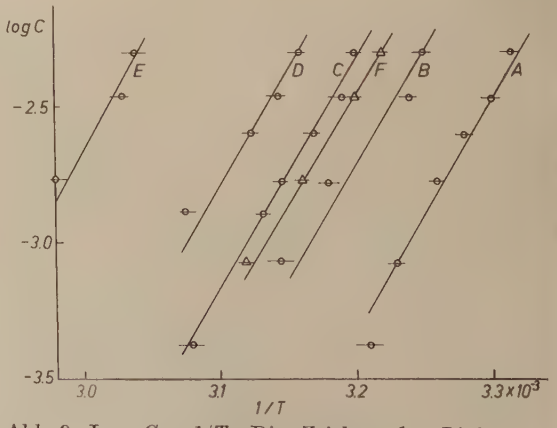


Abb. 9. Log $C - 1/T$. Die Zeichen der Linien entsprechen der Abb. 8

näherungsweise gleich der Energie der Wasserstoffbindung.

K entspricht dem Entropieglied bei der Phasentrennung. Da $K > 0$, nimmt die Entropie dabei zu. Die Phasentrennung bei wässeriger PPG-Lösung (A) durch Temperaturerhöhung tritt also deshalb auf, weil die primäre Hydratation der Äther-Sauerstoffatome sowie die sekundäre labile Hydratation von PPG durch Temperaturerhöhung aufgehoben werden.

Die Phasentrennung in einer P-N-Lösung hängt mit der Änderung der adsorbierten Menge von Netzmittel an das PPG zusammen. Die Trübung einer PPG-Lösung bei einer bestimmten verdünnten Konzentration, weit oberhalb der T_p, nimmt durch Netzmittelzusatz ab, beim Überschuß zeigt die Lösung überhaupt keine Trübung mehr, selbst bei 100 °C. Wir schließen daraus, daß die Adsorptiom des Netzmittels an das PPG vielleicht durch die Temperaturerhöhung nicht beeinflußt wird.

Wenn man annimmt, daß bei der Netzmitteladsorption schon die primären Hydratationsstellen von Äther-Sauerstoffen mit Netzmittelmolekeln austauschend besetzt sind, kann nur die nicht adsorbiert bleibende Hydratation für die Phasentrennung verantwortlich sein. Da aber ΔHp vom Netzmittelzusatz unabhängig ist, müßte man schließen, daß der ΔHm-Wert des einzelnen nicht adsorbierten Äther-Sauerstoffes im Vergleich mit Äther im wässerigen PPG größer wäre, was unvernünftig ist. Wir können deshalb nichts anderes folgern, als daß die Netzmitteladsorption nicht an den primären Hydratationsstellen von PPG in Form der Austauschadsorption geschieht, sondern daß das PPG durch Netzmitteladsorption im Ganzen mehr hydrophil wird. Dann wäre die Unabhängigkeit von ΔHp durch den Netzmittelzusatz verständlich.

Weiter, durch Netzmittelzugabe ist $K > 0$, aber $|K|$ vermindert sich. Es rührt daher, daß schon durch Netzmitteladsorption eine Anzahl von labilen sekundären Hydratationswasser-Molekeln vom PPG (ausschließlich des primären Hydratationswassers um den Äther-Sauerstoff des PPG) austauschend freigestellt worden sind.

In der wässerigen Lösung von niedermolekularem Äther, z. B. Isopropyläther, einem hypothetischen Grundbaustein des PPG, ist die Netzmittelwirkung auf die T_p nicht so ausgeprägt, vielleicht deshalb, weil die Wechselwirkung von Netzmittel mit den niedermolekularen Substanzen im allgemeinen schwach ist (1).

Über die Wirkung von Netzmittel auf die Phasentrennungserscheinung der niedermolekularen Substanz durch Erwärmen wurde kürzlich berichtet (12).

Herrn Prof. Dr. *N. Sata* und Herrn Dr. *H. Okuyama* sind die Autoren für die stete Anteilnahme an der vorliegenden Arbeit zu größtem Dank verbunden.

Einer (*S. S.*) der Autoren möchte der Firma Momotani-Juntenkan für die Erlaubnis der Publikation dieser Arbeit herzlichst danken.

Zusammenfassung

1. Auf die Solubilisation in Lösungen von grenzflächen-aktiven Substanzen wirkt das Zufügen von Polymeren im allgemeinen synergistisch, doch unter Umständen auch antigistisch. Einige Beispiele über den letzten Fall wurden neuerdings gefunden und der Mechanismus diskutiert.

2. Der Einfluß von Zusätzen, wie wasserlösliche organische Lösungsmittel oder nicht-ionische grenzflächen-aktive Substanz, auf das Solubilisationsvermögen von ionischen grenzflächen-aktiven Substanzen wird vom Standpunkt der Komplexbildung betrachtet.

3. Die verdünnte wässerige Lösung von Poly(propylenglykol) oder Poly(vinylmethyläther) trübt sich von einer bestimmten Temperatur aufwärts. Diese Phasentrennungstemperatur wird durch Zusatz von grenzflächen-aktiven Substanzen erheblich erhöht. Der Mechanismus wurde erklärt.

Schrifttum

1) *Saito, S.*, Kolloid-Z. **158**, 120 (1958).
2) *Saito, S.*, Ebenda. **154**, 19 (1957).
3) *Sata. N.*, u. *S, Saito.* Ann. Report Inst. Fibre Res. (Osaka Univ.) **10**, 44 (1957).
4) *Saito, S.*, (unveröffentlicht).
5) *Malcolm, G. N.* u. *J. S. Rowlinson*, Trans. Farad. Soc. **53**, 921 (1957).
6) *Kolthoff, I. M.* u. *W. F. Graydon*, J. Phys. Colloid Chem. **55**, 699 (1951).
7) *Nakagawa, T.* u. *H. Inoue*, J. Chem. Soc. Japan **78**, 636 (1957).
8) *Shick, M. J.* u. *F. M. Fowkes*, J. Phys. Chem. **61**, 1062 (1957).
9) *Sawyer, W. M.* u. *F. M. Fowkes*, Ebenda. **62**, 159 (1958).
10) *Osipow, I., F. D. Snell* u. *J. L. Hickson*, J. Amer. Oil Chem. Soc. **35**, 127 (1958).
11) *Saito, S.*, Kolloid-Z. **143**, 66 (1955).
12) *Kline, R. J.* u. *A. J. Ihde*, J. Colloid Sci. **13**, 163 (1958).

Aus dem Government Chemical Industrial Research Institute, Hatagaya, Shibuya-ku, Tokyo (Japan)

Elektronenmikroskopische Beobachtungen an $Fe(OH)_3$ und $Al(OH)_3$, über 100 °C in Gegenwart von Wasser erwärmt

Von Sho Suzuki

Mit 4 Abbildungen in 5 Einzeldarstellungen und 1 Tabelle

(Eingegangen am 24. April 1959)

Einleitung

$Fe(OH)_3$ und $Al(OH)_3$ verhalten sich verschiedenartig, wenn sie über 100 °C mit Wasser erwärmt werden.

Der Niederschlag, der aus $FeCl_3$ und NH_4OH hergestellt und bei etwa 150 °C mit Wasser 4 Stunden erwärmt wurde, bildete einen pulvrigen, ziegelroten Niederschlag (1, 2). Die Suspension von $Al(OH)_3$ unter Erwärmung auf 190 °C oder 200 °C zeigte

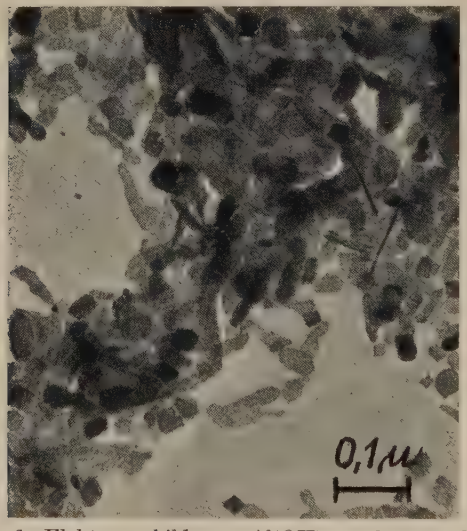


Abb. 1. Elektronenbild von $Al(OH)_3$ nach 5stündiger Erwärmung von 200 °C mit Wasser. 10000-fach

kolloidchemische Eigenschaften, z. B. bildet sie ein stabiles Sol oder voluminöse Gele (1, 3). Der Unterschied im kolloidchemischen Verhalten zwischen diesen zwei überhitzten Hydroxyden ist, so glaubt der Autor, abhängig von der Morphologie der Teilchen.

Um morphologische Unterschiede zu prüfen, wurden entsprechende elektronenmikroskopische Beobachtungen durchgeführt.

Experimenteller Teil

Die Niederschläge von $Fe(OH)_3$ und $Al(OH)_3$ werden auf folgende Weise erhalten: etwa 25 ccm 1/10 N NH_4OH-Lösung wird bei Zimmertemperatur in 1/10 N-Lösung von jedem Nitrat mit 50 ccm Wasser unter lebhaftem Rühren eingegossen. Nach dem Rühren ist $p_H = 7{,}00$. Die erhaltenen Niederschläge werden mit Wasser gewaschen, bis die NH_4- und NO_3-Ionen entfernt sind. Dann werden sie in Wasser suspendiert und die Suspensionen in einem Bombenrohr bei 200 °C in einem Autoklaven erwärmt. (Erwärmungsdauer 5 Stunden.) Das Wasser ist doppelt destilliert, mit $KMnO_4$ und NaOH und mit H_2SO_4. Vor der Erwärmung hat das Wasser p_H 6,5–6,8, nach Erwärmung der Suspension von $Al(OH)_3$ p_H 7,2, und $Fe(OH)_3$ p_H 8,0.

Die Elektronenbilder wurden mit 50 kV (ERS-50 Elektronenmikroskop der Firma „Akashi Seisakusho") erhalten.

Abb. 2. Elektronenbild von $Fe(OH)_3$ vor Erwärmung. 100000-fach

Beobachtungen

Vor Erwärmung zeigt die wäßrige Suspension von $Al(OH)_3$ eine schwach weiße Trübung, nach Erwärmung entsteht ein Koagulat.

Die Suspension von $Fe(OH)_3$ zeigt vor Erwärmung Koagulation, nach Erwärmung ergibt sich ein feinpulvriger Niederschlag. Die Färbung von braunem Rot ändert sich mit gelbem Rot.

Der Niederschlag von $Al(OH)_3$ bald nach Bildung zeigt elektronenmikroskopisch fase-

rige Kristalle und das Elektronenbeugungsbild von *Böhmit* (4). Das Elektronenbild nach Erwärmung ist in Abb. 1 wiedergegeben. Hier können wir dünne, sechsseitige, rhombische und viereckige Blättchen finden (Dimension: 300–400 Å). Diese Kristalle geben *Böhmit*-Beugungsbilder, doch statt Beugungslinien Punkte. Bemerkenswert ist es, daß das Kristallwachstum von *Böhmit* nicht zur Bildung von faserigen Kristallen, sondern zur Bildung von dünnen Schichten führt (4).

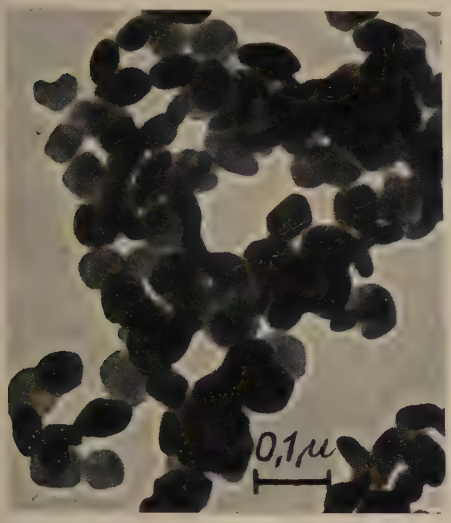


Abb. 3. Elektronenbild von $Fe(OH)_3$ nach 5stündiger Erwärmung von 200° C mit Wasser. 100000-fach

Abb. 4. Die den Abb. 2 und 3 entsprechenden Elektronenbilder. *A* ist von Abb. 2 und *B*, Abb. 3

Tabelle 1

Deutung der Beugungsringe in Abb. 4

d_{obs}	γ — $Fe_2O_3H_2O$ (Lepidocrocite)		d_{obs}	α — Fe_2O_3 (Hämatit)	
	6,25	(100)		3,68	(0,18)
3,25	3,29	(90)	3,38	2,69	(1,00)
	2,46	(70)	2,51	2,51	(0,75)
2,35	2,36	(10)	2,20	2,20	(0,18)
	2,08	(20)		1,84	(0,63)
	1,93	(70)	1,70	1,69	(0,63)
1,84	1,85	(10)		1,60	(0,13)
	1,73	(40)	1,48	1,485	(0,50)
	1,69	(5)		1,452	(0,50)
	1,57	(40)		1,351	(0,03)
	1,53	(10)		1,308	(0,18)
	1,52	(40)		1,259	(0,13)
	1,45	(10p)		1,230	(0,03)
1,42	1,43	(20)		1,190	(0,08)
	1,41	(20B)		1,163	(0,05)
	1,39	(5p)		1,140	(0,13)
1,33	1,37	(40)		1,104	(0,10)
	1,26	(10)		1,056	(0,08)
	1,22	(30)		0,962	(0,10)
	1,20	(10)		0,954	(0,05)
	1,19	(30)		0,900	(0,03)
1,13	1,10	(20B)		0,881	(0,05)
	1,07	(40B)		0,843	(0,05)

Erste und dritte Kolonne: Die den Beugungsringen der Abb. 4a und 4b entsprechenden Netzebenenabstände.

Zweite Kolonne: die normalen *d*-Werte von Lepidocrocite (A. S. T. M.) (6).

Vierte Kolonne: die normalen *d*-Werte von Hämatit (*Hanawalt*) (7).

Bei $Fe(OH)_3$ bestehen die Kristalle vor Erwärmung aus zwei Arten. Die einen sind viereckige und dünne Schichten (Dimension: 200–700 Å) und die anderen sind sehr kleine Teilchen (Dimension: 50–100 Å) (Abb. 2).

Dagegen zeigt der gelbrote Niederschlag ungefähr rundliche und dichte Kristalle oder Ellipsoide (Dimension: 200–1000 Å) (Abb. 3).

Die Beugungsbilder entsprechen vor Erwärmung Lepidocrocite und nach Erwärmung Hämatit (Abb. 4, Tab. 1) (2, 5).

Diskussion

Aus den elektronenmikroskopischen Beobachtungen folgt, daß die Unterschiede im kolloidchemischen Verhalten zwischen den beiden Hydroxyden bei Erhitzung von der Morphologie der Teilchen herrühren. Die erwärmten Kristalle von $Al(OH)_3$ bestehen aus anisometrischen Blättchen und bilden vielleicht das sogenannte „Kartenhaus" (8). Infolgedessen kommt es zur Koagulation. Die Teilchen von $Fe(OH)_3$ sind kugelähnlich und von größerer Dimension als bei $Al(OH)_3$. Das verursacht den raschen Niederschlag von $Fe(OH)_3$.

Die Koagulation von $Al(OH)_3$ ist ein typisches Beispiel der „thermischen Koagulation" (9).

Es ist mir eine angenehme Pflicht, den Herren *K. Akashi*, *T. Masuda* und *K. Yamanouchi* (von der Firma „Akashi Seisakushi", Tokyo, Japan) für die Durchführung der elektronenmikroskopischen Arbeiten zu danken.

Zusammenfassung

Die morphologische Umwandlung von $Al(OH)_3$ und $Fe(OH)_3$ bei Erwärmung auf 200° C in Gegenwart von Wasser wird mit Elektronenmikroskop und Beugung untersucht. Die faserigen Kristalle von $Al(OH)_3$ verwandeln sich in dünne und anisometrische Blättchen, und die $Fe(OH)_3$-Teilchen werden ungefähr rundliche und dichte Kristalle. Dieses unterschiedliche kolloidchemische Verhalten dieser überhitzten Hydroxyde erklärt sich offenbar aus der verschiedenen Morphologie der Teilchen.

Schrifttum

1) *Böhm, J.*, Z. anorg. allgem. Chem. **149**, 203 (1925).

2) *Buzágh, A. v.*, Kolloid-Z. **66**, 129 (1934).

3) *Katsurai, T.* und *T. Kita*, Bull. Chem. Soc. Japan, **15**, 458 (1940); Kolloid-Z. **95**, 41 (1941).

4) *Tertian, R.* und *D. Papée*, J. chim. phys. **55**, 341 (1958); *Papée, D., R. Tertian* und *R. Blais*, Bull. soc. chim. France, **1958**, 1301; *Suzuki, S.*, Kolloid-Z. **156**, 67 (1958).

5) *Overbeek, J. T. G.*, in: Colloid Science edited by *H. R. Kruyt*, p. 175 (Amsterdam 1952).

6) American Society for Testing Materials: X-Ray Diffraction Data Cards Published by the Joint Committee on the Chemical Analysis by X-Ray Diffraction Methods (Philadelphia 1957).

7) *Hanawalt, J. D., H. W. Rinn* und *L. K. Frevel*, Ind. Eng. Chem. Anal. **10**, 457 (1938).

8) *Hofmann, U.*, Kolloid-Z. **125**, 86 (1952).

9) *Buzágh, A. v.*, Kolloidik, 283 (Dresden und Leipzig 1936); *Jirgensons, B.* und *M. Straumanis*, Kurzes Lehrbuch der Kolloidchemie, 215 (Berlin 1949).

Wissenschaftliche Kurzberichte

Kurz-Mitteilungen sichern rasch ***die Priorität.*** *Die Verantwortung für den Inhalt trägt der Autor. Erscheinungstermin ca. innerhalb 2–6 Wochen nach Einreichung. Umfang der* ***deutlich*** *(Formeln!) geschriebenen Manuskripte bis zu 2 Maschinenseiten, Abbildungen vermeiden. Sonst klischierfähige Zeichnungen mit Beschriftung in weichem Blei. Sonderdruckfreiexemplare wie bei Originalarbeiten. Manuskripte an: Prof.* ***F. H. Müller,*** *Marburg/L.,* ***Georg-Voigt-Str. 1.***

Herausgeber und Verlag

Aus dem Institut für galenische Pharmazie der Universität Brünn (ČSR)

Zur Dispersibilität von pulverförmigen Arzneistoffsubstanzen

Von Hubert Žáček

Mit 1 Tabelle

(Eingegangen am 9. Juni 1959)

Die Dispersibilität von 18 unlöslichen bzw. schwer löslichen pulverförmigen Substanzen (Zinkoxyd, Talk, basischem Wismutkarbonat, basischem Wismutgallat, basischem Wismutnitrat, basischem Wismutsalizylat, weißem Ton, Kalziumkarbonat, gefälltem Schwefel, Quecksilberamidochlorid,gelbem Quecksilberoxyd, Weizenstärke, basischem Magnesiumkarbonat, N^1-Azetylsulfanilamid, 2-Sulfanilamido-4,6-dimethylpyrimidin, Monohydrat des Sulfanilylguanidins, 4-Aminobenzensulfonamid und 2-Sulfanilamidothiazol), die bei der Herstellung pharmazeutischer Suspensionen zur Anwendung kommen, wurde mit einer in der Färberei zur Ermittlung der Dispersibilität von Pigmenten in Wasser üblichen Methode, leicht abgeändert (1), untersucht. Als Dispersionsmittel wurden Wasser, 1%ige wässerige Lösung von Polyoxyäthylen-sorbitan-mono-oleat (Tween 80) und Alkohol (95 Gew.-%) gewählt. Die Methode beruhte auf dem Durchgang der vorerst bis zum konstanten Gewicht getrockneten Substanz durch genau standardisierte hydrophile Gaze durch Einwirkung von jeweils gleicher Menge durchtropfender Flüssigkeit. Der nicht durchgegangene Anteil der Substanzprobe wurde bis zum konstanten Gewicht getrocknet, wonach die dispergierte Menge rechnerisch ermittelt wurde. Die auf die Einwaage bezogene prozentuelle Angabe kennzeichnet zahlenmäßig die Dispersibilität, durch die die Substanz mit Rücksicht auf die einschlägige Flüssigkeit charakterisiert wird.

Die Versuche wurden *gemäß statistischen Prinzipien* (2) als ein Zweifaktorenschema (Faktoren: Substanzen und Flüssigkeiten) in drei Replikationen mit vollständig zufälliger Anordnung geplant und die Ergebnisse mit Hilfe der Varianzanalyse (s. Tab. 1) bewertet. Die Summen der Quadrate und die Durchschnittsquadrate, die in der Tab. 1 wiedergegeben sind, wurden im Einklang mit den Grundsätzen der Varianzanalyse in der Weise gewonnen, daß man von Werten ausging, die auf eine Dezimalstelle abgerundet und dann mit 10 multipliziert wurden, wonach von den so gewonnenen Zahlen jeweils 200 abgezogen wurden.

Die mit * * bezeichneten Teile der Totalvarianz sind stark signifikant (die Wahrscheinlichkeit der Nullhypothese ist kleiner als 1%). Bei der mit (*) markierten Komponente ist die Wahrscheinlichkeit der Nullhypothese nur unwesentlich oberhalb der 5%igen Sicherheitsschwelle, so daß man den Faktor „Flüssigkeiten" als höchstwahrscheinlich signifikant ansehen darf. Da sich die Wechselwirkung, d. h. die gegenseitige Abhängigkeit der beiden Faktoren als stark signifikant zeigte, war es notwendig, die Signifikanz der beiden Faktoren auf Grund des Verhältnisses von deren Durchschnittsquadraten zum Wechselwirkungsdurchschnittsquadrat zu prüfen.

Aus den Angaben der Tab. 1 ergibt sich, daß man sehr gut in der Lage ist, durch die beschriebene Methode *Unterschiede in der Dispersibilität der untersuchten*

Tabelle 1

Varianzanalyse der bei der Prüfung der Dispersibilität von Arzneistoffsubstanzen ermittelten Ergebnisse

Variabilität	Freiheitsgrad	Summe der Quadrate	Durchschnittsquadrat
Flüssigkeiten	2	209737,05	104868,53 (*)
Arzneistoffsubstanzen	17	2855163,31	167950,78 * *
Wechselwirkung (Flüssigkeiten × Arzneistoffsubstanzen)	34	1170751,84	34433,88 * *
Insgesamt: Kombinationen von Flüssigkeiten mit Arzneistoffsubstanzen	53	4235652,20	79917,97 * *
Rest	108	85477,33	791,46
Insgesamt	161	4321129,53	

Arzneistoffsubstanzen in den drei Mediis nachzuweisen. Von den Informationen, die durch Anstellung von spezifischen Vergleichen der Varianzanalyse entnommen wurden, sind z. B. diejenigen zu erwähnen, wonach die Dispersibilität von Talk, basischem Wismutgallat, gefälltem Schwefel und 2-Sulfanilamidothiazol in 1% iger Lösung von Polyoxyäthylen-sorbitan-monooleat stark signifikant höher als in Wasser ist, wogegen in anderen Fällen sie sich nicht ändert bzw. stark signifikant und signifikant niedriger ist. Weiter wurde u. a. nachgewiesen, daß bei der untersuchten Auswahl von Substanzen Alkohol eine signifikant niedrigere Dispergierkraft als die beiden übrigen zusammenfassend beurteilten Flüssigkeiten besitzt.

In einer weiteren Reihe von Versuchen, die ebenso unter Berücksichtigung von statistischen Grundsätzen vorgenommen wurden und deren Zweck es war, den Einfluß der Benetzung auf etwaige Differenzen zwischen dem Gewicht der benetzten und dem der nicht benetzten Substanz nach Trocknung zu studieren, wurde festgestellt, daß etwaige durch Trocknungsvorgänge bedingte Änderungen der Dispersibilitätswerte allenfalls innerhalb von deren Vertrauensbereich liegen, was unter Bezugnahme auf das in der Tab. 1 angegebene Restdurchschnittsquadrat nachgewiesen werden konnte.

Durch die beschriebene Methode dürfte es möglich sein, bei genauer Standardisierung des Prüfvorganges eine neue Kennzahl („Dispersibilitätszahl") zur Beurteilung pulverförmiger Arzneistoffsubstanzen einzuführen. Es wird beabsichtigt, durch weitere Untersuchungen statistische Korrelationen mit anderen Eigenschaften der studierten Substanzen aufzustellen [z. Zt. wird der Abreißwinkel (3) gemessen]. Die vorstehend angegebenen Tatsachen sind schließlich auch deshalb von Interesse, da es in dieser Weise gelang, nachzuweisen, daß es möglich ist, durch entsprechende Modifikation die Prüfung von *Crossley* u. Mitarb. (1) auch bei Substanzen anzuwenden, die bekanntlich in Flüssigkeiten weitaus gröbere Dispersionen als die üblichen Pigmente bilden.

Schrifttum

1) *Crossley, M. L, R. H. Kienle* u. *G. L. Royer*, U.S.Pat. 2,079,548 (4. 5. 1937); 2,090,511 (17. 8. 1937); 21,402 (19. 3. 1937); *M. L. Crossley, R. H. Kienle* u. *A. L. Peiker*, 2,181,800 (28. 11. 1939); zit. nach *Fischer, Earl K.*, Colloidal Dispersions, S. 249 (Shanghai 1950).

2) *Ostle, B.*, Statistics in Research, Basic Concepts and Techniques for Research Workers (Ames, Iowa 1956).

3) *v. Buzagh*, Kolloid-Z. **52**, 46 (1930).

Buchbesprechungen

Kolloidchemie makromolekularer Naturstoffe. Herausgegeben von *H. Erbring*-Köln und *F. H. Müller*-Marburg (Verhandlungsberichte der Kolloid-Gesellschaft, Band 18). IV, 188 Seiten mit 204 Abb. (Darmstadt 1958, Dr. Dietrich Steinkopff Verlag). Preis: kart. DM 50,—.

Dieser Band enthält die zusammengestellten 22 (im Gegensatz zu den vorausgehenden Hauptversammlungen der Nachkriegszeit in der „Kolloid-Zeitschrift" *nicht* veröffentlichten) Abhandlungen (einschließlich der Diskussionen), die auf der 18. Hauptversammlung der Kolloid-Gesellschaft zu dem Thema „Kolloidchemie makromolekularer Naturstoffe" vorgetragen wurden, sowie den Tagungsbericht des Vorsitzenden. Die große Zahl der behandelten Einzelthemen aus dieser technisch sehr wichtigen Stoffklasse, der außerdem große Bedeutung für die Mannigfaltigkeit des biologischen Geschehens zukommt, lassen eine Einzelbesprechung nicht zu.

Inhalt: *Hess, K.*, Die neue Auffassung über die Ultratextur von Faserstoffen und ihre experimentellen Begründungen. – *Heikens, D., P. H. Hermans* u. *A. Weidlinger*, Beitrag zur Deutung der Röntgenkleinwinkelstreuung von Zellulosefasern durch absolute Intensitätsmessungen. – *Sippel, A.*, Katalysatoren beim Lichtabbau von Textilfasern. – *Bartunek, R.*, Quellung durch Zerfall kontrahierter Molekülgruppen im Quellungsmittel. Versuch einer einheitlichen Deutung der Quellungserscheinungen. – *Bourgoin, D.* u. *M. Joly*, Nouvelles Recherches sur le Mécanisme de Gélification. – *Rehage, G.*, Über die Quellung haupt- und nebenvalenzmäßig vernetzter hochmolekularer Nichtelektrolyte. – *Booij, H. L.*, Die Reaktion zwischen den biologischen Makromolekülen Diphtherietoxoid and Antitoxin. – *Few, A. V.*, Surface Chemistry and Biological Activity of Cyclic Polypeptides. – *Schulman, J. H.* u. *M. J. Fraser*, Behaviour of Proteins at Interfaces. – *Fuchs, O.*, Über die Fraktionierung chemisch uneinheitlicher Hochpolymerer. – *Ulmann, M.*, Das Wasser des Stärkekornes. – *Deuel, H.* u. *H. Neukom*, Aufbau und Eigenschaften von Polysacchariden. – *Hirst, E. L.*, Structural Chemistry of Plant Polysaccharides with References to Their Colloidal Character. – *Scheele, W.* u. *M. Cherubim*, Über das Auftreten von Zwischenverbindungen bei der durch organische Basen beschleunigten Vulkanisation des Naturkautschuks durch Schwefel. – *Schoon, T. G. F.*, Naturkautschuk als Packung elastisch deformierbarer sphärokolloider Makromoleküle. – *Nachtigall, K.* u. *U. P. Elia*, Anomalien beim Einmischen kleiner Kautschukmengen in Bitumen und der Einfluß des Kautschuks auf den kolloiden Zustand des Bitumens. – *Lorenz, O.* u. *E. Echte*, Über die Vulkanisation des Naturkautschuks durch Schwefel in Gegenwart von Mercaptobenzothiazol. – *Claesson, S.*, Viskositäts- und Diffusionsmessungen an makro-

molekularen Lösungen. – *Wenning, H.*, Polymerisation in dreiphasiger Emulsion. – *Butenuth, G.*, Zur Struktur von Polytetrafluoräthylen. – *Engelter, A.*, Wärmeeffekte bei Verstreckung. – *Krum, F.*, Veränderung der Relaxationsspektren Hochpolymerer mit der Vorbehandlung.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Gas-Chromatographie. Von *A. I. M. Keulemans*-Amsterdam. Übersetzt von *E. Cremer*-Innsbruck. XVI, 208 Seiten mit 103 Abb. und 26 Tab. (Weinheim 1958, Verlag Chemie). Preis: geb. DM 24,—.

Seit dem Bekanntwerden der Gas-Chromatographie vor sieben bis acht Jahren, vor allem durch die Arbeiten von *E. Cremer* sowie von *A. J. P. Martin* und *A. T. James*, hat diese Methode eine äußerst rasche Entwicklung und Verbreitung erlebt. Sie ist heute bereits ein unentbehrliches Hilfsmittel für den Analytiker und den präparativ arbeitenden Chemiker geworden. Für die Industrie, vor allem aber für die Erdölindustrie, ist die Gas-Chromatographie zu einem Analysenverfahren ersten Ranges geworden. Der Endpunkt dieser stürmischen Entwicklung ist heute noch nicht abzusehen.

Mit dem Erscheinen der ersten kommerziellen Geräte zur Gas-Chromatographie auf dem Markt entstand auch das Bedürfnis nach einer Monographie über dieses neue Arbeitsgebiet. Diesem Wunsch ist durch das Buch von *A. I. M. Keulemans* Rechnung getragen worden. Seit dem Erscheinen der ersten amerikanischen Auflage 1957 ist das Buch von *Keulemans* zu einem unentbehrlichen Hilfsmittel für jeden geworden, der sich mit der Gas-Chromatographie beschäftigt.

Dem *Verlag Chemie* ist es nun zu verdanken, daß das Buch von *Keulemans*, einem der hervorragendsten Kenner dieses Arbeitsgebietes, nunmehr auch in deutscher Sprache erschienen ist. Als glücklicher Umstand ist es zu werten, daß die Übersetzung und Herausgabe von *E. Cremer* besorgt wurde, die durch ihre eigenen Arbeiten mit der Materie bestens vertraut ist.

Das Buch gibt einen ausgezeichneten, ausführlichen und klaren Überblick über die Theorie und Praxis dieser neuen Methode. Zahlreiche Literaturhinweise gestatten das rasche Vordringen zu den Originalarbeiten. Die einzelnen Kapitel sind so eingeteilt, daß es dem Benutzer möglich ist, Abschnitte, die ihn nicht interessieren, zu überspringen. Das Verständnis der nachfolgenden Kapitel wird dadurch nicht beeinträchtigt. Durch diese Einteilung wird das Buch ein wertvolles Hilfsmittel für eine Vielzahl von Interessenten. Es eignet sich gleichermaßen für den Betriebschemiker wie für den reinen Wissenschaftler. Es gibt dem Studenten die Möglichkeit, sich in das neue Arbeitsgebiet einzuarbeiten, und zeigt dem Praktiker neue Anwendungsgebiete auf. Die Fülle des Gebotenen, von den Grundlagen der Methode bis zu speziellen Anwendungen, wird noch durch einen Anhang von *E. Cremer* über Gas-Chromatographie an Adsorptionsschichten bereichert.

Der „*Keulemans*" sollte in keiner Bibliothek fehlen! *H. Freyschlag* (Marburg/L.)

Diffusion. Methoden der Messung und Auswertung. Von *W. Jost*-Göttingen. (Fortschritte der physikalischen Chemie, Band 1) VIII, 177 Seiten mit 52 Abb. (Darmstadt 1957, Dr. Dietrich Steinkopff Verlag). Preis: kart. DM 25,—.

Mit diesem Buch beginnt der Autor eine Folge von zusammenfassenden Darstellungen engerer Teilgebiete aus dem Bereich der physikalischen Chemie, deren Herausgabe er übernommen hat.

Der Sinn dieser Monographienreihe ist es, Tätigen in Industrie, Forschung und Lehre den neuesten Stand eines Gebietes zu übermitteln, Studierenden die Einarbeitung in Spezialgebiete zu ermöglichen, über das in den normalen Lehrbüchern Stehende hinaus.

In außerordentlicher prägnanter und klarer Weise wird hier sowohl die mathematische Theorie als auch das Grundsätzliche an Ergebnissen einschließlich experimenteller Methodik behandelt.

Der Autor als einer der ersten Kenner dieses Gebietes und bekannt durch seine Fähigkeit, auch komplizierte Dinge außerordentlich prägnant darzustellen, hat hier den modernen Stand der Forschung auf dem Gebiet der Diffusion für alle diejenigen gegeben, die nicht Details über Diffusionsvorgänge kennen müssen oder wollen und die sich in dieses Gebiet neu einarbeiten. Sehr empfehlenswert. *F. H. Müller* (Marburg)

Präparative organische Photochemie. Von *A. Schönberg*-Kairo und *G. O. Schenck*-Göttingen (Organische Chemie in Einzeldarstellungen, Band 6). XII, 274 Seiten mit 15 Abb. (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1958, Springer-Verlag.) Preis: geb. DM 58.—.

Nach den Worten des Verfassers hat sich die präparative organische Photochemie in den letzten zwei Jahrzehnten wesentlich schneller entwickelt als in früheren Jahren. Einer der Gründe dafür waren die politischen Umwälzungen in diesem Zeitraum, die manchen europäischen Chemiker zwangen, in Ländern tätig zu sein, in denen das Sonnenlicht intensiver und beständiger ist als bei uns und deshalb eine verlockende Energiequelle zur Durchführung chemischer Reaktionen darstellt. Die Kenntnisse von der Wechselwirkung zwischen Strahlung und organischer Materie haben dabei eine erhebliche Erweiterung erfahren.

Das Buch von *Schönberg* und *Schenck* gibt eine wertvolle Übersicht über die für den organischen Chemiker wichtigen Photoreaktionen und wird sehr willkommen sein, weil eine deutschsprachige Veröffentlichung dieser Art bisher fehlte. Berücksichtigt werden die jetzt schon wichtig erscheinenden Reaktionen und solche, die voraussichtlich in Zukunft Bedeutung erlangen werden. In den 25 Abschnitten, die durch einen Nachtrag ergänzt werden, werden folgende photochemische Reaktionsarten abgehandelt: Isomerisierung, Dimerisierung, Dehydro-dimerisierung, Einwirkung von Sauerstoff; Anlagerungen an Olefine und Acetylene; Addition von Verbindungen mit aktiven Methylen- oder Methin-Gruppen an Aldehyde und Ketone; Anlagerungen an die Carbonylgruppe der Chinone, Chinonimide und -oxime; Bildung und Photolyse der Pinakone; Bildung von Carbonsäuren und Carbonsäurechloriden; Dehydrierung; Cyclisierung; Halogenierung, Umwandlungen organischer Halogenide, Synthese von Nitroseverbindungen aus Alkylnitriten, Bildung organischer Stickstoffverbindungen durch Einwirkung von Chlor und NO oder NOCl auf Kohlenwasserstoffe; Umwandlungen aromatischer Nitroverbindungen, Reduktion organischer Stickstoffverbindungen; Abbau von am Stickstoff haftenden aliphatischen Gruppen; Synthesen mit Diazoverbindungen, Chinon- und Iminochinondiaziden; Photolyse von Azodiarylen, Säureaziden usw., Synthesen mit Diazoniumsalzen und Diazosulfonaten; Bildung und Umwandlung organischer Schwefelverbindungen; Versuche mit Arsen- und Quecksilber-Verbindungen.

Da nur diejenigen Reaktionen besprochen werden, die einheitliche Produkte bekannter Konstitution ergeben, wurde die Synthese hochpolymerer Produkte nicht berücksichtigt.

In dem Beitrag von *G. O. Schenck*, Göttingen, (24 S.) werden die theoretischen, experimentellen und technischen Grundlagen für die Durchführung photochemischer Reaktionen beschrieben.

Das anregend geschriebene, gut ausgestattete Buch wird sicherlich viele Interessenten finden und nicht zuletzt wegen seiner klaren Versuchsbeschreibungen maßgeblich zur weiteren Entwicklung der organischen Photochemie beitragen.

A. Giller (Wiesbaden)

Foam Stability. A Fundamental Investigation of the Factors Controlling the Stability of Foams (Schaumstabilität. Eine grundlegende Untersuchung der die Schaumstabilität beherrschenden Faktoren). Von *A. J. de Vries*-Delft. 91 Seiten mit 20 Abb. und 6 Tab. (Delft 1957, Rubber-Stichting). Ohne Preisangabe.

Die Theorie der Schaumstabilität war in der Literatur bisher unter einer Reihe von völlig verschiedenartigen Gesichtspunkten behandelt worden. Die Aufgabe, eine zusammenhängende Darstellung dieses Gebietes zu geben, mußte daher sehr schwierig erscheinen. Die vorliegende Monographie stellt einen Versuch in dieser Richtung dar, wobei die bereits bekannten Tatsachen und Hypothesen durch eigene experimentelle und theoretische Untersuchungen des Verfassers erweitert werden.

Im 1. Teil werden vorläufig alle Faktoren zusammengestellt, von denen die Schaumstabilität abhängt. Dabei wird vor allem der Einfluß der durch eine Deformation einer Schaumlamelle bedingten Änderung der Oberflächenspannung kritisch betrachtet. Der Abbau wird bei einem Kugelschaum vorwiegend durch den Durchtritt des eingeschlossenen Gases aus den kleineren Blasen in die größeren bis zum Verschwinden der ersteren verursacht, bei Polyederschaum hingegen in erster Linie durch Kollaps der Schaumlamellen. Im 2. und 3. Teil wird die Geschwindigkeit des Gasdurchtritts und der dadurch bedingten Abnahme der Blasenzahl theoretisch berechnet. Die abgeleiteten Gleichungen werden experimentell bestätigt. Der 4. Teil befaßt sich mit der Kinetik und der Aktivierungsenergie des spontanen Aufreißens der Schaumlamellen. Die Tatsache, daß selbst die dünnen Stellen, die optisch als „schwarze Flecken" erscheinen, innerhalb einer viel dickeren Lamelle noch stabil sind, wird auf ein Gleichgewicht zwischen der Abstoßung der beiderseitigen elektrischen Doppelschichten, der *London-v. d. Waals*schen Anziehung und der Oberflächenspannung bei einer Dicke von 100–150 Å zurückgeführt. Im 5. Teil werden die Bedingungen diskutiert, unter denen die zur Lochbildung notwendige Aktivierungsenergie durch lokale Schwankungen der Oberflächenspannung, die ihrerseits wieder durch statistische Temperaturschwankungen hervorgerufen werden können, geliefert wird. Hierbei spielen die rheologischen Eigenschaften der Oberflächenschicht eine wichtige Rolle. Schließlich wird noch die Wirkung von Antischaummitteln und von mechanischen Erschütterungen auf die Stabilität der Schaumlamellen besprochen.

Im ganzen kann diese Monographie als eine sehr gründlich durchdachte Arbeit bezeichnet werden. Ihre Lektüre kann jedem, der sich in irgendeiner Form für Schäume interessiert, sehr empfohlen werden.

H. Lange (Düsseldorf)

On the Break-Down of Thixotropic Materials (Über den Zusammenbruch thixotroper Materialien). Von *S.-E. Dahlgren*-Göteborg. 18 Seiten mit 8 Abb. (Göteborg 1957, Gumperts Förlag). Preis: kart. skr 3,50.

Die Erscheinung des Verschwindens thixotroper Eigenschaften (break-down of thixotropy) wird an Messungen und Ergebnissen diskutiert, die *H. Green* und *R. N. Weltmann* an Farbpigmenten erhalten und an verschiedenen Orten beschrieben haben. Es ergibt sich, daß das Verschwinden der thixotropen Eigenschaften eine allgemeine Erscheinung an sich thixotroper *Binghams*cher und *Newtons*cher Flüssigkeiten ist, und daß diese einen nichtthixotropen Bereich haben müssen. Der Autor bekennt, daß die thixotrope Umwandlung ein höchst komplizierter Prozeß ist; denn nicht weniger als acht Konstanten sind erforderlich, einen thixotropen Körper zu charakterisieren. Dies sind die Materialkonstanten B (Koeffizient des thixotropen Zusammenbruchs als Funktion der Zeit), M (als Funktion der Schubspannung), T_0 und T_E als zeitliche, von der Scherbeschleunigung abhängige Grenzwerte, η_{pl_0} als plastische Viskosität an der Grenze von thixotropem und nicht thixotropem Bereich, β_0 als Anlaßwert (Yield value) innerhalb des nicht thixotropen Bereiches, a_E als Beschleunigung des Schergleichgewichts, R_{0_E} als Grenzwert der Schergeschwindigkeit bei a_E. Es ist erstaunlich, daß trotz dieser Vielzahl an Konstanten der Fließvorgang in einem einzigen Diagramm dargestellt werden kann, jedoch ist, um dieses zu lesen, ein sehr eingehendes Studium dieser interessanten theoretischen Arbeit notwendig.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Handbook of Chemistry and Physics (Handbuch der Chemie und Physik). Von *Ch. D. Hodgman*, *R. C. Weast* und *S. L. Selby*. 39. Auflage. 3213 Seiten (Cleveland 1957, The Chemical Rubber Co., Auslieferung für Deutschland: Verlag Chemie, Weinheim). Preis: geb. DM 53,—.

Wenn ein Werk innerhalb von 50 Jahren 39 Auflagen erleben konnte, so erübrigen sich eigentlich Hinweise auf seine Qualifikation. Handlich – trotz seines Umfanges von 3213 Seiten (aus zähem Dünndruckpapier) – und mit massiver Einbanddecke versehen ist es die zweckmäßige und auch in der aggressiven Atmosphäre des chemischen Labors weitgehend stabile Auskunftsquelle über praktisch sämtliche Daten, Termini, Definitionen und Hilfsmittel, die für den experimentell tätigen Chemiker von Bedeutung sein können.

Allein 330 Seiten sind den „mathematischen Tabellen" gewidmet, und dieser Hinweis auf den Umfang dürfte schon hinreichend demonstrieren, daß diese selbst für den „Laborbedarf" des Physiko-Chemikers ausreichen werden.

Am meisten befragt wird in der Regel der den „Eigenschaften und physikalischen Konstanten der Elemente und Verbindungen" gewidmete Teil (1161 Seiten) werden. Es ist unmöglich, hier auf Einzelheiten einzugehen, doch muß erwähnt werden, daß man sich dank der weitgehenden Aufgliederung und der zahlreichen Hinweistabellen (beispielsweise dem Schlüssel zum Auffinden der Verbindungen nach den Trivialnamen) überraschend schnell zurechtfinden wird, ohne daß jeweils das Studium eines „Führers" notwendig wäre.

Weitere Abteilungen sind: allgemeine chemische Tabellen (u. a. Analyse, Löslichkeit, Indikatoren, Redoxpotentiale, Dissoziations- und thermo-

dynamische Konstanten, Dichten – insgesamt etwa 500 Seiten), „Wärme und Hygrometrie" (etwa 250 Seiten), „Schall" und „Elektrizität und Magnetismus" (rund 500 Seiten), „Größen und Einheiten" (etwa 170 Seiten). Dem letzten Abschnitt „Verschiedenes" sind nochmals etwa 160 Seiten gewidmet, und darin sind z. B. Umrechnungstabellen, Rezepturen, Abkürzungstabellen usw. enthalten.

Besonders zu erwähnen sind die vielerorts aufgeführten Literaturhinweise sowie das eingehende alphabetische Register, das von den Benützern dieses vortrefflichen Labor-Taschenbuches nur in der ersten Zeit häufig konsultiert werden muß.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Mathematik für Naturwissenschaftler und Chemiker. Von *H. Sirk*-Wien. 7. Auflage. XV, 315 Seiten mit 132 Abb. und 1 Tafel (Dresden und Leipzig 1956, Theodor Steinkopff Verlag) Preis: geb. DM 14.50

Die offensichtliche Beliebtheit dieses Buches, die eine 7. Auflage erforderlich machte, beruht wohl auf der ausführlich vorgeführten Durchrechnung von Aufgaben aus den verschiedensten Gebieten der physikalischen Chemie. Neu gegenüber der 6. Auflage ist ein 12 Seiten langer Abschnitt über *Fourier*-Reihen. Sehr willkommen ist auch die große Zahl von Angaben über Original-Arbeiten. Es ist daher bedauerlich. daß insbesondere das Namen- und Sachverzeichnis eine Anzahl von Fehlern aufweist, womit sowohl Druckfehler als auch falsche Hinweise gemeint sind.

Der Autor wendet sich ausdrücklich an Studierende der Naturwissenschaften in den ersten Semestern, doch werden auch Fortgeschrittene das Buch gelegentlich mit Vorteil zum Nachschlagen verwenden. *F. Krum* (Marburg/Lahn)

Einführung in die Vektorrechnung für Naturwissenschaftler und Chemiker. Von *H. Sirk*-Wien. X, 124 Seiten mit 60 Abb. (Darmstadt 1958, Dr. Dietrich Steinkopff Verlag) Preis: geb. DM 16.—

Der Verf. gibt eine Einführung in das Rechnen mit Vektoren im dreidimensionalen Raum und in die bekannten Integralsätze von *Gauß*, *Green* und *Stokes* für Vektorfelder, sowie in deren Anwendungen, vorwiegend in der Physik. Die Vektoren und die Rechenregeln für ihre Summe, für das skalare und für das vektorielle Produkt werden sehr gründlich an vielen Beispielen veranschaulicht, darunter auch an der Behandlung der Interferenz an einem Kristallgitter und an der Rotation starrer Körper. – Die Behandlung der Vektorfelder geht aus von dem Begriff des Gradienten, der aus den Niveauflächen einer Ortsfunktion hergeleitet wird, und dem der Divergenz, der aus der Ergiebigkeit einer punktförmigen Quelle entwickelt wird. Der Satz von *Gauß* ergibt sich dann durch Integration der die Divergenz definierenden Formel, ähnlich der Satz von *Stokes* aus dem Begriff des Wirbels und damit der Rotation. Auch diese Dinge werden an Beispielen, vor allem aus der Elektrizitätslehre und aus der Hydrodynamik, erläutert.

Der Verf. bemerkt in seinem Vorwort, daß in seinem Buche die Grundbegriffe der Differential- und Integral-Rechnung als bekannt vorausgesetzt werden. Das ist auch deshalb sehr nötig, weil der Verf. sehr viel mit differentiellen Verschiebungen als Verschiebungen „unendlich kleinen" Betrages, „unendlich kleinen" Vektoren und ähnlichen Begriffen arbeitet, die erst nach einer gründlichen mathematischen Erläuterung in einem gegebenen Zusammenhang überhaupt sinnvoll und als Beweisandeutung verwendbar werden. Die Vektoren werden an Hand von Beispielen aus der Mechanik eingeführt, es wird aber nirgends explizit gesagt, was nun ein Vektor eigentlich ist. Dafür weist der Verf. aber für einige physikalische Größen ausführlich diejenigen Eigenschaften nach, auf Grund deren diese Größen durch Vektoren beschreibbar sind. – Für denjenigen also, der über eine gute Kenntnis der Grundlagen der Differential- und Integral-Rechnung und andererseits der der linearen Algebra verfügt, ist das Buch leicht verständlich und bietet eine Fülle von Anregungen. Man kann aus ihm die Anwendungen der Vektorrechnung lernen und sich im Gebrauch ihrer Regeln üben. *E. A. Behrens* (Frankfurt a. M.)

Differential Equations: Geometric Theory (Differentialgleichungen: Geometrische Theorie). Von *S. Lefschetz*-Princeton, N. J., X, 364 Seiten mit 73 Abb. (New York 1957, Interscience Publishers, Inc.) Preis: geb. $ 9.50.

Das vorliegende Werk ist keine der vielen elementaren Einführungen in die Lehre von den gewöhnlichen Differentialgleichungen. Sein Ziel ist vielmehr eine möglichst strenge Darlegung der grundlegenden Sätze und anschließend die Darstellung der wichtigen neuen Ergebnisse, die in den letzten 30 Jahren im Anschluß an ältere Leistungen von *H. Poincaré* und *A. M. Ljapunov* vor allem von russischen und amerikanischen Mathematikern erzielt wurden. Durch die sprachlichen Schwierigkeiten sind bei uns diese Fortschritte nicht so bekannt geworden, wie sie es bei ihren engen Beziehungen zu wichtigen Anwendungen verdienen. Das Buch von *Lefschetz* füllt hier eine Lücke aus. Es erfordert aber zu seiner Lektüre ein nicht unerhebliches Maß von Zähigkeit und mathematischer Schulung, da der Verf. es leider unterlassen hat, die allgemeine Theorie durch geeignete instruktive Beispiele dem Verständnis näher zu bringen. Betrachtet werden in dem Buch Systeme gewöhnlicher Differentialgleichungen der Form

$$\frac{dx_i}{dt} = X_i\,(x_1, \ldots, x_n\,;\,t), \quad i = 1, 2, \ldots, n,$$

mit reellen oder komplexen X_i, x_i und t. Betrachtet man die x_i und X_i als Komponenten zweier Spaltenvektoren x und X im n-dimensionalen Raum, so kann man das System einfacher

$$\frac{dx}{dt} = X\,(x\,;\,t)$$

schreiben. Bekanntlich kann jede Differentialgleichung höherer Ordnung in ein solches System umgeformt werden.

Der genaue Inhalt des Buches ist der folgende: Kapitel I: Entwicklung der für die Lektüre nötigen Vorkenntnisse aus anderen Gebieten (Topologie, Vektoren und Matrizen, analytische Funktionen mehrerer Veränderlicher, differenzierbare Mannigfaltigkeiten). Kapitel II: Der Existenzsatz. Die Integrale in ihrer Abhängigkeit von den Anfangswerten. Kapitel III: Lineare Systeme (d. h. Systeme, für die $X\,(x\,;\,t) = A(t)\,x + b\,(t)$, $A(t)$ eine quadratische Matrix, $b\,(t)$ ein Vektor, ist). Kapitel IV: Die Stabilität von Lösungen. Eine Lösung x^* unseres Systems sei durch Anfangswerte für $t = t_0$ festgelegt. Dann sind zwei Fälle zu unterscheiden: Entweder ist x^* für $t \geqq t_0$ unabhängig von t und damit $X\,(x^*\,;\,t) = 0$ für $t \geqq t_0$, (wir nennen dann x^* einen kritischen Punkt unseres Systems), oder

$x^*(t)$ ist eine für alle $t \geqq t_0$ erklärte (u. U. geschlossene) Kurve im Raum der x_i. Es kann nun vorkommen, daß zu jedem $\varepsilon > 0$ ein $\eta > 0$ gehört, derart, daß alle Lösungen $x(t)$, deren Anfangswerte in einer η-Kugel um $x^*(t_0)$ liegen, für hinreichend große t im Fall des kritischen Punktes ganz in der ε-Kugel um diesen Punkt bleiben, im allgemeinen Fall aber für jedes t die $x(t)$ alle in der ε-Kugel um $x^*(t)$ liegen. Liegt dieser Fall vor, so nennt man die Lösung $x^*(t)$ stabil. Es genügt darauf hinzuweisen, daß diese Begriffsbildung wie auch anderes der Analytischen Mechanik und der Himmelsmechanik entstammt. In den weiteren Kapiteln geht es dann stets um Existenz und Eigenschaften stabiler Lösungen. Kapitel V und VI: Die Differentialgleichungen mit $X(x;t) = P\,x + q(x;t)$, wobei P eine konstante Matrix bedeutet und $q(0;t) = 0$ sein soll. Besonders wichtig ist hier die sog. „zweite Methode von *Ljapunov*", die das Stabilitätsproblem direkt in Angriff nimmt. Kapitel VII: Die Differentialgleichungen mit $X(x;t) = P(t)\,x + q(x,t)$ ($P(t)$ eine Matrix, $q(0,t) = 0$). Kapitel VIII: Stabilität in periodischen Systemen. Kapitel IX und X: Zweidimensionale Systeme. Kapitel XI: Differentialgleichungen zweiter Ordnung. Kapitel XII: Schwingungen in Systemen zweiter Ordnung, Näherungsmethoden. Ein ausführliches Literaturverzeichnis beendet das Buch.

M. Krafft (Marburg)

Kautschuk-Handbuch, 3. Band. Herausgegeben von *S. Boström*. 304 Seiten mit 282 Abb. (Stuttgart 1958, Berliner Union) Preis: geb. DM 85.—

Die Herausgabe des Kautschuk-Handbuches, das an die Stelle des bekannten, aber seit vielen Jahren vergriffenen und veralteten „*Hauser*" treten soll, kann nur begrüßt werden. Es erscheint als vierbändiges Sammelwerk von insgesamt 1500 Seiten Umfang und soll auf alle mit dem Kautschuk zusammenhängenden Fragen verläßlich Auskunft geben. Für die verschiedenartigen Sachgebiete wurden anerkannte Fachleute als Autoren gewonnen, deren Darstellung als authentisch gelten kann. Viele Abschnitte wurden vom Herausgeber selbst verfaßt.

Das Grundwissen über die Kautschuksorten, ihre Gewinnung bzw. Herstellung und die Mischungsbestandteile sowie die Abhandlungen über die zur Gummiverarbeitung notwendigen Maschinen werden im ersten und zweiten Band zu finden sein. Im jetzt erschienenen dritten Band werden die Gummitechnologie und die Herstellung der Gummierzeugnisse beschrieben. Im vierten Band wird dieses Thema abgeschlossen. Es finden sich dort außerdem Kapitel über Latextechnologie und das Prüfwesen.

Der zuerst erschienene dritte Band, der ohne Beziehung zum übrigen Werk besprochen werden muß, beginnt mit einem Kapitel über die Gummibereifung (117 Seiten). In einer gut gelungenen Darstellung werden der grundsätzliche Aufbau des Gummireifens, seine Dimensionierung und Belastungsmöglichkeit, die elastischen Eigenschaften, die Anforderungen an die Karkasse und deren Konstruktion, die möglichen Reifenschäden sowie deren Ursachen beschrieben. Die Schilderungen über den Aufbau des Reifens und die zur Herstellung des Reifens und der Luftschläuche notwendigen Arbeitsgänge sind dagegen etwas allgemein gehalten. Kurze Abschnitte sind den verschiedenen Spezialreifen, über deren Aufbau man gerne mehr erfahren würde, gewidmet.

Das Kapitel Technische Gummiwaren (40 Seiten) geht auf Formartikel, Formengestaltung und Spritzartikel ein und befaßt sich vor allem mit der Herstellung von Schläuchen.

In den folgenden Abschnitten werden Gummifäden (5 Seiten), Gummischuhe (49 Seiten), Spielbälle und Hohlkörper (17 Seiten), zellige Gummiwaren (13 Seiten), Kabel und isolierte Leitungen (33 Seiten), Radiergummi (10 Seiten) und Gummifußbodenbelag (11 Seiten) besprochen.

Die in jedem Kapitel angeführten Mischungsbeispiele geben ein Bild von der Zusammensetzung der verschiedenartigen Gummiartikel. Die zugehörigen Prüfwerte werden jedoch nicht in jedem Falle angegeben. Es wird zwar erläutert, welchen speziellen Beanspruchungen die Fertigwaren ausgesetzt werden, man kann aber nur schwer die Zusammenhänge zwischen den geforderten Leistungen und dem jeweiligen Mischungsaufbau übersehen. Auf die Prüfung der Fertigartikel wird leider nicht eingegangen.

Die Anzahl der Literaturhinweise ist meistens nur sehr gering. Auch scheint es fraglich, daß die Patentangaben hinreichend vollständig sind.

Einige Abbildungen, die Gesamtansichten von Maschinen darstellen oder bestimmte Arbeitsvorgänge zeigen sollen, verfehlen völlig ihren Zweck. An deren Stelle wären Schemazeichnungen zweckmäßiger gewesen. Der Text wäre dadurch vielfach verständlicher und anschaulicher geworden.

In der Gummiindustrie werden, wie überall, Fachausdrücke verwendet, die oft fremdsprachlicher Herkunft sind. Ihre Bedeutung ist nicht selten nur noch dem Spezialisten geläufig. Eine Zusammenstellung und Erläuterung der vorkommenden Fachausdrücke und deren deutsche bzw. englische Übertragung wäre eine sehr wertvolle Bereicherung gewesen.

Auf einige kleine Unrichtigkeiten sei noch hingewiesen. Auf S. 118 sind die wahrscheinlich aus amerikanischen Arbeiten übernommenen Zahlenwerte nicht in das metrische System umgerechnet worden. Auf S. 226 wird als Treibmittel nur Natriumnitrit verwendet.

Für das Handbuch ist offenbar ein Gesamtregister vorgesehen. Im Interesse der leichteren Orientierung wäre ein Teilregister in jedem Band vorteilhaft gewesen.

Insgesamt gibt das Buch einen guten allgemeinen Überblick über die Arbeitsmethoden der Gummiindustrie und kann in diesem Sinne empfohlen werden. Die Ausstattung ist ausgezeichnet. Der widerstandsfähige Kunststoffeinband wird dafür sorgen, daß der gute äußere Eindruck für lange Zeit erhalten werden kann.

A. Giller (Wiesbaden)

Eléments de Science et Technologie du Caoutchouc (Grundlagen der Wissenschaft und Technik des Kautschuks). Von *J. Le Bras*-Paris. 3. Auflage. XVIII, 435 Seiten mit 254 Abb. und 44 Tab. (Paris 1958, S. E. T. C. O.) Preis: geb. ffr 2000.—

Die bekannte Einführung in die Wissenschaft und Technologie des Kautschuks, die wir *Jean Le Bras*, dem Generalinspekteur der französischen Kautschukinstitute und Direktor des „Institut Français du Caoutchouc" in Paris verdanken, liegt seit dem vorigen Jahre nun in ihrer dritten Auflage vor. Die erste Auflage dieses inzwischen recht verbreiteten Buches erschien 1951 und war aus einer Vortragsreihe hervorgegangen, die von der For-

schungsabteilung der französischen Kautschukinstitute zur Heranbildung von Kautschukfachleuten veranstaltet worden war. Die Einführung war also von vornherein nicht nur für Chemiker, sondern für einen weiten, hinsichtlich seiner Vorkenntnisse recht verschiedenartig zusammengesetzten Kreis von Mitarbeitern in der Kautschukindustrie bestimmt. Der Autor durfte daher, um diesem Leserkreis das Buch nahezubringen, keine großen physikalischen und chemischen Kenntnisse voraussetzen und nur dort in die Details gehen, wo es zur Erfassung wesentlicher Gesichtspunkte notwendig erschien. An eine erschöpfende Behandlung etwa der Konstitution des Kautschuks oder der Probleme der Vulkanisation oder an eine vertiefte Darstellung der physikalischen Eigenschaften von makromolekularen Stoffen konnte natürlich nicht gedacht werden. Vielmehr kam es darauf an, die elementaren Kenntnisse, die leitenden Vorstellungen und die wesentlichen technischen Vorgänge auf dem gesamten Gebiet durch einen verständlichen Stil und eine anschauliche Darstellung dem Leser zu vermitteln. Das ist dem Autor und seinen Mitarbeitern aber vorzüglich gelungen, und bei den späteren Auflagen haben sie sich weiter bemüht, den Inhalt des Buches in diesem Sinne zu verbessern und dabei auch neueren Entwicklungen Rechnung zu tragen. So wurden in der dritten Auflage nicht nur verschiedene Abbildungen und Tabellen hinzugefügt oder durch neue aktuellere ersetzt, sondern auch viele Ergänzungen vorgenommen. Zum Beispiel wurde einiges über spezielle Verfahren zur Aufbereitung von Rohkautschuk hinzugefügt, die Abschnitte über „Spezielle Zusatzstoffe für Latex" und über die Theorien der Elastizität wurden erweitert, in dem Absatz über „Verstärkung" kamen einige wesentliche Gesichtspunkte hinzu, und in dem Kapitel (XII): „Synthetische Kautschukarten" wurde nicht vergessen, auf die Struktur von isotaktischen, syndiotaktischen und ataktischen Polymeren einzugehen und kurz die Probleme der stereospezifischen Katalyse zu erörtern. Am Schluß findet man wiederum eine Zusammenstellung der wesentlichen Buchveröffentlichungen auf dem Gebiet der natürlichen und synthetischen Hochpolymeren.

Das Buch ist zweifellos für jeden Leser wertvoll, der sich mit den Grundlagen der Wissenschaft und Technologie des Kautschuks vertraut machen möchte, und schon die Übersetzung der 2. Auflage in vier Sprachen zeigt, daß es die ihm zugedachte Aufgabe sehr gut erfüllt. Auch in Deutschland hat es, vor allem nach der Übersetzung durch *D. Schmidt*, bereits einen großen Leserkreis gefunden.

M. Cherubim (Hannover)

Drogenkunde. Handbuch der pflanzlichen und tierischen Rohstoffe. 7. Auflage. Von *H. A. Hoppe*-Hamburg. X, 1250 Seiten (Hamburg 1958, Cram, de Gruyter & Co.). Preis: geb. DM 78,—.

Schon die vorangegangenen 6 Auflagen hatten ihre Freunde, von denen sie als zuverlässige Nachschlagwerke gern zu Rate gezogen wurden. Jetzt liegt die siebente, veränderte und erweiterte Auflage vor. Die erhebliche Erweiterung des Buches wurde notwendig, wenn die wesentlichen Ergebnisse der Forschung auf pharmakognostischem Gebiet der letzten Jahre Berücksichtigung finden sollten. Die Bearbeitung erfolgte wiederum in enger Zusammenarbeit von Wissenschaftlern mit Praktikern aus Handel und Industrie.

Das Werk behandelt auf 1012 S. alle wichtigen pflanzlichen und tierischen Drogen, daneben finden auch die frischen Pflanzen- und Tierteile Erwähnung, die die Homöopathie verwendet. In 1838 Abschnitten (Teil I und II) werden die Drogen für arzneiliche und technische Verwendungszwecke, Balsame, Farbstoffe, Gerbstoffe, Gewürze, Gummen, Harze, ätherische und fette Öle, Schleimdrogen, Stärkeprodukte usw. behandelt. Jeder einzelne Abschnitt berichtet über Abstammung, Herkunft, Handelsbezeichnung, Inhaltsstoffe, Verwendung usw. das Wesentliche. Diese Angaben werden durch Literaturzitate belegt, die bis Ende des Jahres 1955 erfaßt wurden. Die über in- und ausländische Zeitschriften hinaus benutzten Pharmakopöen, Handbücher und anderen wissenschaftlichen Werke bringt ein besonderes, allgemeines Literaturverzeichnis.

Dem Teil III (42 Seiten) ist eine tabellarische Aufstellung über die Herkunftsgebiete der wichtigsten pflanzlichen Drogen, die zugleich den im allgemeinen verwendeten Pflanzenteil angibt, beigegeben.

Der Teil IV (42 Seiten) enthält Hinweise auf die Einsatzmöglichkeiten pflanzlicher und tierischer Rohstoffe. Diese sind nach Industrien und Anwendungsgebieten geordnet aufgeführt. Dadurch ist das Werk nicht nur für den Drogenfachmann bedeutungsvoll, sondern bekommt auch Interesse für die Fachleute der Kosmetik- und Parfümerieindustrie, für Likör- und Spirituosenhersteller, für Nahrungs- und Genußmittelfachleute und viele andere Berufszweige, die sich natürlicher Rohstoffe bedienen.

Der Teil V bringt auf nur 2½ Seiten die wichtigsten Begriffe in verschiedenen Fremdsprachen. Über den Nutzwert dieses Teiles läßt sich streiten. Er ist zu kurz gefaßt, um wesentliche Erleichterung bei Übersetzungen zu bringen, so daß der Ref. ihn als überflüssig betrachtet.

Das Werk in seiner 7. Auflage hat durch die Erweiterung noch an Wert gewonnen. Die Reichhaltigkeit des Stoffes, die knappe und dabei doch exakte Abfassung des Textes erleichtern seine Anwendung und machen es zu einem nützlichen und wertvollen Nachschlagewerk, dem weite Verbreitung zu wünschen ist. Eine Änderung der Angabe der Inhaltsbestandteile wäre in einigen Kapiteln, wie z. B. bei Adeps Lanae, Kath-Tee, vorzunehmen.

Die Ausstattung und der Druck des Werkes sind als gut zu bezeichnen. *H. Janecke* (Frankfurt/M.)

Englische und deutsche chemische Fachausdrücke. Von *H. Fromherz*-Schwyz und *A. King*-London. 3. Auflage. 361 Seiten (Weinheim 1958, Verlag Chemie). Preis: geb. DM 15,60.

Dieses bereits in der dritten Auflage vorliegende kleine Werk ist kein Fachwörterbuch im herkömmlichen Sinne, sondern bildet einen geschickten gegenseitigen Führer durch das Labyrinth der chemischen Terminologie in deutscher und englischer Sprache. In die Form einer Einführung in das Gesamtgebiet der Chemie gekleidet ist hier eine wechselseitige Unterweisung in die Fachsprache des eigenen wie auch des anderen Sprachkreises gegeben. Dies wird dadurch erreicht, daß die kurzen, im Lexikonstil gehaltenen Übersichtskapitel (für deren Inhalt die terminologische vor der fachlichen Vollständigkeit rangieren mußte) über praktisch alle Sparten der Chemie jeweils auf der einen Seite in englisch, auf der gegenüberliegenden in deutsch zu lesen sind.

Das hier besonders interessierende 2. Kapitel, „Oberflächenchemie (Adsorption und Kolloidchemie)" umfaßt insgesamt knapp 10 Seiten und ist gegliedert: Adsorption an festen Stoffen – kolloider Zustand – physikalische Eigenschaften von Kolloiden – Stabilität von Kolloiden – Lyophile Kolloide; Schutzkolloide – Emulsionen.

Es muß festgestellt werden, daß trotz seines geringen Umfanges die Fülle des darin gebotenen Wortschatzes von den wenigsten vorliegenden speziellen chemischen Fachwörterbüchern zwischen beiden Sprachen auch nur annähernd erreicht wird, wie man sich leicht überzeugen kann. Diesen gegenüber hat dieses kleine Werk außerdem den unschätzbaren Vorteil, daß es die Wiedergabe der Termini in textlichem Zusammenhang bringt, was Erläuterungen des entsprechenden Wortes überflüssig macht. Seine Lektüre ist jedem Studierenden der Chemie vor Inangriffnahme seiner Diplomarbeit, die ihn ja in der Regel erstmals zu eingehendem Studium von fremdsprachlichen Fachpublikationen zwingt, dringend zu empfehlen, aber auch der erfahrene Fachmann kann daraus noch eine Reihe Vorteile ziehen, besonders, was die etwas außerhalb seines Gesichtsfeldes stehenden Randgebiete anbelangt.

Es darf nicht unerwähnt bleiben, daß die Einrichtung der in beiden Sprachen vorliegenden Register in Kombination mit der aufzuschlagenden Textseite ein Fachwörterbuch weitgehend entbehrlich machen kann. Man muß bedauern, daß ähnliche Werke nicht auch als Führer zu den für den Chemiker ebenfalls sehr bedeutenden Publikationssprachen Französisch, Russisch, Italienisch und Spanisch vorliegen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Chemical Russian, Self-Taught (Russisch für Chemiker zum Selbstunterricht). Von *J. W. Perry*. VII, 221 Seiten (Easton 1948, Journal of Chemical Education). Preis: geb. $ 4,50.

Der Wert, den Kenntnisse gerade auch der russischen Sprache für den Chemiker heute haben können, ist unbestritten. Vor dem vollständigen Erlernen der Sprache werden jedoch viele Interessenten aus mannigfachen Gründen (Zeitmangel usw.) zurückschrecken. Um hier eine Hilfestellung zu geben, zeigt *J. W. Perry*, dessen Lehrbuch „Scientific Russian" bereits seit längerem verbreitet ist, daß schon durch die Kenntnis der kyrillischen Schrift, einiger wichtiger Vokabeln und vor allem der Regeln, nach denen die in der russischen Sprache häufiger vorkommenden, für die Chemie besonders wichtigen zusammengesetzten Worte gebildet werden, das Verständnis russischer wissenschaftlicher, speziell chemischer Publikationen sehr erleichtert wird. (So ist ja bereits die Kenntnis der Legende zu einer graphischen Darstellung von großem Wert.)

In diesem Sinne wird in drei Kapiteln eine Einführung in russische Sprache und Schrift gegeben, während zwei weitere Kapitel der anorganisch- und der organisch-chemischen Nomenklatur gewidmet sind. Ein Abriß der Grammatik und ein kurzes chemisch-technisches Vokabularium vervollständigen das Buch.

Es braucht nicht besonders betont zu werden, daß in diesem Buch keineswegs einem primitiven Ersatz des Sprachenlernens das Wort geredet wird. Der Autor hofft vielmehr, dem Chemiker eine wirklich notwendige Hilfe zu leisten und ihn auch zur weiteren Beschäftigung mit der russischen Sprache anzuregen.

Die Hauptkapitel des vorliegenden Buches sind bereits in den Jahren 1944 bis 1947 in „Journal of Chemical Education" erschienen. Es ist zu hoffen, daß durch ihre zusammenfassende Publizierung weiteren Kreisen der Zugang zur russischen chemischen Literatur erleichtert wird.

K.-C. Buschbeck (Frankfurt/Main)

Führer durch die technische Literatur. 44. Ausgabe 1957 und 45. Ausgabe 1958. 230 bzw. 250 Seiten (Hannover 1957 und 1958, Fr. Weidemanns Buchhandlung H. Witt). Schutzpreis: kart. je DM 2,50.

Zusammenstellung von über 5800 Buch- und Zeitschriftentiteln sämtlicher technischer Disziplinen (einschließlich ihrer Randgebiete) in systematischer Gliederung (14 Haupt-, 17 Untergruppen). Insgesamt sind 450 fremdsprachige Buchtitel aufgenommen. Ein 3600 Namen umfassendes Autoren- und ein eingehendes Sachregister (2500 Stichworte) ermöglichen eine rasche Orientierung über die vorliegenden Monographien und Fachzeitschriften.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Zur Besprechung eingegangene Bücher

(Besprechung vorbehalten)

Bier, M.-New York: **Electrophoresis Theory, Methods, and Applications.** XIII, 563 Seiten mit 173 Abbildungen und 61 Tabellen (New York 1959, Academic Press Inc.). Preis: Geb. $ 15,00.

Casey, R. R., J. W. Perry, A. Kent, und *Madeline Berry*: **Punched Cards. Their Application to Science and Industry.** Second Edition Thoroughly Revised and Enlarged. X, 697 Seiten mit 189 Abbildungen und 48 Tabellen (New York 1958, Reinhold Publishing Corporation). Preis: Geb. $ 15,00.

Emeleus, H. J. und *A. G. Sharpe*: **Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry.** XI, 449 Seiten mit 66 Abbildungen und 88 Tabellen (New York 1959, Academic Press Inc.). Preis: Geb. $ 12,00.

Gaylord, Norman G.-New York und *Herman F. Mark*-Brooklyn: **Linear and Stereoregular Addition Polymers. Polymerization with Controlled Propagation.** X, 571 Seiten mit 37 Abbildungen und 71 Tabellen (New York 1959, Interscience Publishers, Inc.). Preis Geb. $ 17,50.

Getreidequalität, Trocknung und Lagerung. Herausgegeben von der Arbeitsgemeinschaft Getreideforschung e.V.-Detmold. 207 Seiten mit 71 Abbildungen und 50 Tabellen (Detmold 1958, Granum-Verlag). Preis: Brosch. DM 18,—.

Immunopathologie, I. Internationales Symposion Basel/Seelisberg 1958. Herausgegeben von *Graban, P.* und *P. Miescher*. XV, 520 Seiten mit 169 Abbildungen und 66 Tabellen (Basel 1959, Benno Schwabe & Co.). Preis: Geb. DM 65,—

Langenbeck, W.-Halle: **Lehrbuch der organischen Chemie.** 17. Auflage. XVI, 564 Seiten mit 5 Abbildungen (Dresden 1958, Theodor Steinkopff). Preis: Geb. DM 16,—.

Maass, H.-München: **Alginsäure und Alginate.** 465 Seiten (Heidelberg 1959, Straßenbau Chemie und Technik Verlagsgesellschaft mbH.). Preis: Geb. DM 64,—.

Mill, C. C.: **Rheology of Disperse Systems** (Proceedings of a conference organised by the British Society of Rheology). VII, 223 Seiten mit 77 Abbildungen und 35 Tabellen (London 1959, Pergamon Press Ltd.). Preis: Geb. 60 s.

Neue Forschungen bei Getreideeiweiß, Getreidestärke und Getreideenzymen. Herausgegeben von der Arbeitsgemeinschaft Getreideforschung e.V.-Detmold. 208 Seiten mit 77 Abbildungen und 55 Tabellen (Detmold 1959, Granum-Verlag). Preis: Brosch. DM 18,—.

Pecsok, Robert L.-Los Angeles: **Principles and Practice of Gas Chromatography,** XII, 226 Seiten mit 60 Abbildungen und 19 Tabellen. (New York 1959, John Wiley & Sons, Inc., Publishers). Preis: Geb. $ 6,75.

Peeters, H.-Bruges (Belgien): **Protides of the Biological Fluids. 6th Colloquium 1958.** 330 Seiten mit 166 Abbildungen und 50 Tabellen (Amsterdam 1959, Elsevier Publishing Company). Preis: Geb. hfl. 24,—.

Protoplasmatologia. Handbuch der Protoplasmaforschung. Herausgegeben von *L. V. Heilbrunn*-Philadelphia und *F. Weber*-Graz. Band I, B, b: Chemistry and Biology of the Starch Granule. Von *N. P. Badenhuizen*-Johannesburg. IV, 74 Seiten mit 44 Abbildungen (Wien 1959, Springer-Verlag). Preis: Kart. DM 31,—. Subskriptionspreis u. f. Abonnenten d. Zeitschrift „Protoplasma" DM 25,—.

Protoplasmatologia. Handbuch der Protoplasmaforschung. Herausgegeben von *L. V. Heilbrunn*-Philadelphia und *F. Weber*-Graz. Band II, Cytoplasma, C. Physik, Physikalische Chemie, Kolloidchemie. 1: The Viscosity of Protoplasma. Von *L. V. Heilbrunn*-Philadelphia. IV, 109 Seiten mit 23 Abbildungen (Wien 1958, Springer-Verlag). Preis: Kart. DM 36,—. Subskriptionspreis u. f. Abonnenten d. Zeitschrift „Protoplasma" DM 29,—.

Protoplasmatologia. Handbuch der Protoplasmaforschung. Herausgegeben von *L. V. Heilbrunn*-Philadelphia und *F. Weber*-Graz. Band II, Cytoplasma, C. Physik, Physikalische Chemie, Kolloid-Chemie. 7: Osmotischer Wert, Saugkraft, Turgor. Von *G. Blum*-Freiburg (Schweiz). Mit 12 Textabbildungen. IV, 102 Seiten. Plasmotyse. Von *Ernst Küster*-Gießen. 40 Seiten mit 10 Textabbildungen. Plasmorrhyse. Von *H. H. Pfeiffer*-Bremen. 16 Seiten mit 8 Textabbildungen. Plasmoschisen. Von *H. H. Pfeiffer*-Bremen. 7 Seiten mit 1 Textabbildung. (Wien 1958, Springer-Verlag.) Preis: Kart. DM 50,—. Subskriptionspreis u. f. Abonnenten d. Zeitschrift „Protoplasma" DM 40,—.

Roberts, Richard B.-Northwest Washington: **Microsomal Particles and Protein Synthesis.** X, 168 Seiten mit 84 Abbildungen und 16 Tabellen (London 1958, Pergamon Press). Preis: Geb. 40 s.

Referate

2. Grundwissenschaften

a) Physik

Barbulesku, N. (Lab. de Phys., Inst. des Constructions, Bukarest, Rumänien). **Oberflächenspannung von Flüssigkeiten am kritischen Punkt.** (J. Chim. Phys. **56**, 185–187, 1959.)

Die Oberflächenspannung von Flüssigkeiten am kritischen Punkt läßt sich auf drei Wegen berechnen:

1. durch die Beziehung zwischen der absoluten Oberflächenspannung normaler Flüssigkeiten und der Temperatur;
2. durch die Zustandsgleichung der Flüssigkeitsoberfläche, unter Verwendung der absoluten Oberflächenspannung;
3. durch die Beziehung zwischen der absoluten Oberflächenspannung, dem inneren Druck und dem Molekeldurchmesser.

Die auf diesen Wegen erzielten Ergebnisse stimmen ziemlich gut miteinander überein.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Mashiko, Y. (Government chem. ind. Res. Inst., Tokyo, Japan). **Untersuchungen über zwischenmolekulare Kräfte in Vielkomponentensystemen.** (Rep. Government Chem. Ind. Res. Inst., Tokyo, **52**, 157, 1957.)

Seitens des Verfassers wurden theoretische Untersuchungen an Vielkomponentensystemen vom Standpunkte der zwischenmolekularen Kräfte durchgeführt mit dem Ziele, daraus die physikalischen Eigenschaften des jeweiligen Systems wie auch der es aufbauenden molekularen Komponenten zu erklären. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Pauly, H. u. *H. P. Schwan* (Electro-med. Div. Moore School of Electrical Engg. u. Dept. of physic. Med., School of Med., Univ. of Pennsylvania, Philadelphia, Pa., USA). **Über die Impedanz einer Suspension von kugelförmigen Teilchen mit Schale. (Ein Modell für das dielektrische Verhalten von Zellsuspensionen und von Proteinlösungen).** (Z. Naturforschg. **14b**, 125–131, 1959.)

Die Frequenzabhängigkeit des dielektrischen Verhaltens einer Suspension von Kugeln mit Schale wird theoretisch untersucht. Die allgemeine Lösung, sowie spezielle Näherungsformeln werden angegeben. Das Frequenzverhalten wird exakt durch zwei Relaxationsausdrücke vom *Debye*-Typ, die sich superponieren, charakterisiert. Die angegebenen Formeln erlauben die Analyse der Impedanzkurven von Zellsuspensionen aus Erythrozyten, Bakterien, Seeigeleiern usw., aber auch von Proteinlösungen und anderen Suspensionen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Urban, G. (Biolog.-physikal. Lab., II. Physik. Inst. der Univ. Halle/Saale). **Brechzahländerungsmessungen mit Spiegelsystemen, ihre Anwendung bei der Elektrophorese und dabei auftretende Fehler.** (Wiss. Z. M. Luther-Univ. Halle-Wittenberg, math.-naturwiss. R. **6**, 261–292, 1957.)

Am Beispiele von Elektrophoreseapparaturen wurden die Messungen von Brechzahländerungen mit Hilfe von Spiegelsystemen, ihre Anwendungsmöglichkeiten und die auftretenden Fehler diskutiert. Beispiele für Spiegelanordnungen werden angegeben. Die wiedergegebene Fehlertheorie läßt sich auch auf die interferometrischen Verfahren übertragen. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Valko, L. (Katedra fyzikálnej chémie Slovenskej vysokej školy technickej v Bratislave, CSR). **Lösung der Differentialgleichung eines Diffusionsvorgangs mittels der δ-Funktion.** (Chemické Zvesti **3**, 133–139, 1958.)

Ableitung einer Gleichung, die es ermöglicht, den Diffusionsvorgang im nichtstationären Zustand in der Nähe der Phasengrenze zwischen Lösung und Lösungsmittel zu untersuchen. Aus dieser läßt sich der Wert des Diffusionskoeffizienten für den Fall einer reinen Konzentrationsdiffusion berechnen, und zwar aus der Konzentrationsänderung des diffundierenden Stoffes an einer bestimmten Stelle der Lösung während eines kurzen Zeitintervalls.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

b) Physikalische Chemie

Winch, A. R. (New York, N. Y., USA.). **Theoretische Analyse der Geschwindigkeit der Flüssigkeitsaufnahme durch absorbierende Medien mit Kapillarstruktur.** (Text. Res. J. **29**, 193–199, 1959.)

Die theoretischen Berechnungen gehen von zwei verschiedenen Modellen aus, nämlich einem (besonders häufig realisierten) Modell A, für welches angenommen wird, daß die Flüssigkeit die Kapillarwände (des stark absorbierenden Materials) unmittelbar benetzt bzw. daß der Kontaktwinkel an der Grenzfläche Flüssigkeit/fester Stoff/Luft konstant ist und die Reibung der die Geschwindigkeit bestimmende Faktor ist, und einem Modell B, für welches bei konstanter Geschwindigkeit der linearen Diffusion die Masse der bewegten Flüssigkeit (mit steigender Berührungsfläche) ansteigt.

A. Sippel (Freiburg/Br.)

Tsuboi, M. T., Shinanouchi u. *S.-J. Mizushima* (Chem. Lab. Fac. of Sci., Tokyo Univ., Hongo, Tokyo, Japan). **Das nahe Infrarotspektrum von Komponenten mit zwei Peptidbindungen und die Konfiguration einer Polypeptidkette. 7. Die gestreckte Form der Polypeptidketten.** (J. Amer. Chem. Soc. **81**, 1406–1411, 1959.)

Das Infrarotspektrum von fünf Acetylaminosäure-N-Methylamiden wurde in Tetrachlorkohlenstofflösung im 3 μ-Gebiet gemessen. An Hand dieser Ergebnisse wurde die molekulare Struktur der Komponenten (gefaltete und gestreckte Form) in Beziehung zur Konfiguration einer Polypeptidkette erörtert. Die Lösungen waren so verdünnt, daß man die intermolekulare Wasserstoffbindung vernachlässigen konnte. Die Ergebnisse bestätigten die bereits in früheren Arbeiten gezogene Schlußfolgerung für die gefaltete Form. Durch genauere Messungen war es jetzt möglich, zu erkennen, daß die gestreckte Form von Acetylglycin-N-Methylamid nicht mit der von Acetylamin-N-Methylamid übereinstimmt. In Anbetracht dieser Abweichungen wurde an Modellbetrachtungen die molekulare Konfiguration von Polyglycin und anderen Polypeptiden erörtert. *W. Mark* (Frankfurt a. M.)

Gibbs, J. H. u. *E. A. Di Marzio* (American Viscose Corp., Res. and Developm. Div., Marcus Hook, Pa., USA). **Statistische Mechanik der Umwandlung von der Helix- in die Knäuelform bei biologischen Makromolekülen.** (J. Chem. Phys. **30**, 271–282, 1959.)

Das Polypeptidgerüst, das die makromolekularen Ketten der meisten Proteine bildet, stellt ein hochgeordnetes, im wesentlichen eindimensionales System dar, das aus diesem Grunde theoretischer Behandlung zugänglich ist. Mit Hilfe der *Lagrange*schen Vervielfachermethode oder der Methode des steilsten Anstiegs kann die vollständige Verteilungsfunktion für ein solches System abgeleitet werden. Als Ergebnis erhält man eine Umwandlung von der α-Helix zum statistischen Knäuel. Unter Berücksichtigung der Solvatationseinflüsse kann die Umwandlung je nach der Art des Lösungsmittels umgekehrt werden oder nicht. Die quantitativen theoretischen Ergebnisse für verdünnte Lösungen sind in Übereinstimmung mit den vorliegenden experimentellen Daten über die reversible „Denaturierung" synthetischer Polypeptide.

Die Trennung der beiden Stränge der Doppelhelix von Desoxyribonukleinsäure kann nach der gleichen Methode theoretisch behandelt werden.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Nanda, V. S. u. *R. K. Pathria* (Dept. of Physics, Univ. of Delhi, Indien). **Polymere und Zahlentheorie. I. Die Einkettentheorie des Abbaus.** (J. Chem. Phys. **30**, 27–30, 1959.)

Der Prozeß des Abbaus linearer Polymere wird mit den Ausdrücken eines entsprechenden Problems der Zahlentheorie behandelt. Auf der Basis dieser Analogie wird eine exakte Einkettentheorie entwickelt. Es werden Ausdrücke für die Größenverteilung der verschiedenen Bruchstücke und die unterschiedlichen Molekulargewichtsmittel abgeleitet. Aus der Arbeit geht hervor, daß die aus Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen erhaltenen Ergebnisse früherer Autoren die ersten Näherungen der hier abgeleiteten exakten Ergebnisse darstellen. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

Pathria, R. K. u. *V. S. Nanda* (Dept. of Physics, Univ. of Delhi, Indien). **Polymere und Zahlentheorie. II. Die N-Kettentheorie des Abbaus.** (J. Chem. Phys. **30**, 31–34, 1959.)

Die in Analogie zu einem entsprechenden Problem der Zahlentheorie entwickelte Behandlung des Abbauprozesses von Polymerisaten wurde hier auf ein Polymersystem erweitert, in dem die Verteilung der Bruchstellen über die Kettenglieder rein statistisch ist. Das Problem wird in zwei Schritten unter gleichzeitiger Entwicklung einer N-Kettentheorie gelöst. Um weiterhin die verschiedenen Momente und die durchschnittliche Verteilung ermitteln zu können, wird die Methodik der „compound generating function" eingeführt. Weitere Möglichkeiten, die sich durch die neue Technik bieten, werden kurz aufgezeigt.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Nanda, V. S. u. *R. K. Pathria* (Dept. of Physics, Univ. of Delhi, Indien). **Polymere und Zahlentheorie. III. Einige Bemerkungen über die Theorie des statistischen Abbaus.** (J. Chem. Phys. **30**, 35–36, 1959.)

Die von den Autoren bei der Entwicklung einer neuen Formulierung des Problems des Abbaus von Polymeren angewandte Methode der Zahlentheorie wird hier benutzt, um eine bedeutsame Diskrepanz, die zwischen den aus den Näherungen der Wahrscheinlichkeit erhaltenen Ergebnissen und den von *Tuckett* nach einem anderen Näherungsverfahren erzielten Resultaten bestehen, aufzuklären. Auch einige andere Schlußfolgerungen, zu denen *Tuckett* gelangt war, werden kritisch untersucht. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

Strauss, U. P. (School of Chem. of Rutgers, State Univ., New Brunswick, N.J., USA). **Über das Potential von Polyelektrolytmolekülen in Lösungen, die einfache Elektrolyte enthalten.** (J. Amer. Chem. Soc. **80**, 6498–6500, 1958.)

Die Anwendbarkeit neuerer Theorien über ein Polyelektrolytmodell, in dem die Makroionenladung gleichförmig über eine Kugel verteilt ist, wurde durch den Vergleich von theoretisch berechneten elektrischen Potentialen mit experimentell ermittelten Zetapotentialwerten untersucht. Die Ergebnisse zeigen, daß die an langkettigen Polyphosphaten in Lösungen mit einfachen Elektrolyten erhaltenen Zetapotentiale beträchtlich höher liegen als die theoretischen Maximumpotentiale. Die Diskrepanz wird dadurch erklärt, daß das Potential innerhalb des Polyelektrolytknäuels stark schwankt, und zwar ist es hoch in der Nähe der Polymerkette und niedrig in Bereichen, die mehr als eine *Debye-Hückel*-Länge von der Kette entfernt sind. Das Zeta-Potential ist ein Maß für das ganz nahe an der Polymerkette herrschende Potential, während das theoretische

Potential einen Mittelwert über den Gesamtbereich des Polymerknäuels darstellt.

Ein besseres theoretisches Modell für einen Polyelektrolyten in Elektrolytlösungen wäre eine locker verknäuelte Kette, deren Glieder ihrerseits alle von einer zylindrischen Doppelschicht umgeben sind.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Wada, A. (Dept. of Chem., Fac. of Sci., Ochanomizu Univ., Bunkyo-ku, Tokyo, Japan). **Dielektrische Eigenschaften von Polypeptidlösungen. II. Eine Beziehung zwischen dem elektrischen Dipolmoment und dem Molekulargewicht der α-Helix.** (J. Chem. Phys. **30**, 328–329, 1959.)

Die Dipolmomente einer homologen Reihe von Poly-γ-L-glutamat wurden in Äthylendichlorid gemessen. Die molekularen Dipolmomente wurden berechnet und gegen den Polymerisationsgrad aufgetragen, wobei eine Gerade resultierte, aus deren Steigung der Beitrag des Dipolmomentes eines Peptidrestes in Richtung der Molekülachse der Helixstruktur zu 3,4 *Debye* berechnet wurde. Damit wird gezeigt, daß die N—H . . O=C-Gruppen den Hauptbeitrag zum Dipolmoment leisten.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Wada, A. (Dept. of Chem., Fac. of Sci., Ochanomizu Univ., Bunkyo-ku, Tokyo, Japan). **Dielektrische Eigenschaften von Polypeptidlösungen. III. Ermittlung der kritischen Frequenz der dielektrischen Verteilung bei der α-Helix-Struktur.** (J. Chem. Phys. **30**, 329–330, 1959.)

Die kritische Frequenz von Poly-γ-Benzyl-L-glutamat wurde an mehreren Präparaten verschiedenen Molekulargewichts in Äthylendichlorid bestimmt. Aus den tabellierten Meßergebnissen geht hervor, daß die dielektrische Verteilung auf die Starrheit der α-Helix zurückzuführen ist. Die mit der *Perrin*schen Gleichung berechneten Werte der kritischen Frequenz stimmen gut mit den gemessenen überein und bestätigen damit zusätzlich die Vorstellungen *Dotys* von der Struktur der α-Helix.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Ogston, A. G. (Dept. of Biochem., Univ. of Oxford, Großbritannien). **Die Zwischenräume in einer einheitlichen ungeordneten Suspension von Fasern.** (Trans. Far. Soc. **54**, 1754–1757, 1958.)

Es wird die Verteilung der Zwischenräume in einem statistisch ungeordneten Netzwerk starrer gerader Fasern unter dem Gesichtspunkt betrachtet, wie weit kugelförmige Objekte darin Platz finden oder wie weit für eine gegebene Faser die Möglichkeit der Rotation besteht. Ein Näherungsmodell eines Netzwerks biegsamer Fasern wird kurz diskutiert.

G. Reske (Frankfurt a. M.)

Whalley, E. (Div. of Appl. Chem., Natl. Res. Council, Ottawa, Canada). **Nullpunktsenergie: Ein Beitrag zu den zwischenmolekularen Kräften.** (Trans. Far. Soc. **54**, 1613–1621, 1958.)

Da sich die Frequenzen der intramolekularen Schwingungen beim Zusammenstoß zweier Moleküle ändern, ändert sich dabei auch die Nullpunktsenergie des Systems. Diese Änderung der Nullpunktsenergie beeinflußt die Wechselwirkungsenergien. Da der Effekt bei allen Zusammenstößen auftritt, kann er durch Messung der makroskopischen Effekte der Zusammenstöße nicht von den bekannten Beiträgen zu den intermolekularen Kräften unterschieden werden und muß deshalb als Beitrag zu diesen Kräften aufgefaßt werden. Es ist ein sekundärer Effekt der aus elektrostatischer Wechselwirkung, Dispersion, Überlappung und Delokalisation usw. herrührenden primären Kräfte, bei deren Abwesenheit er nicht aufträte. Sowohl inter- als auch intramolekulare Nullpunktsenergien können in erheblichem Maße zu den Wechselwirkungsenergien beitragen. Die Größe dieser Effekte wird, soweit es der gegenwärtige Wissensstand erlaubt, für die Substanzen mit Wasserstoffbindungen Wasser, Fluorwasserstoff, Ameisensäure und Essigsäure diskutiert. Die Effekte bei Substanzen ohne Wasserstoffbindungen sind sehr klein. Bei der Definition von Gitterenergien ist bezüglich der Nullpunktsenergie Sorgfalt geboten. Es wird eine Definition vorgeschlagen.

G. Reske (Frankfurt a. M.)

Svensson, H. (LKB-Produkter Fabriksaktiebolag, Stockholm, Schweden). **Dichtegradientenelektrophorese. I. Mathematik einer Gradientenmischeinrichtung mit zwei hintereinander geschalteten Mischkammern.** (Science Tools, Stockholm **5**, 37–41, 1958.)

Eine ziemlich große Mischkammer enthält die initiale Konzentration der den Gradienten bildenden Substanz, eine kleinere die zu trennende Probe, deren Einführung automatisch erfolgt. Die mathematische Analyse der Konzentrationsfunktion und ihres Gradienten führt für spezielle Fragestellungen zu Gleichungen mit zwei dimensionslosen Parametern, welche auf die Ausgangskonzentration bzw. die Volumina der beiden Mischkammern zurückzuführen sind. Der Wendepunkt der Kurve der Konzentrationsfunktion bildet bei praktisch konstanten Gradienten die Ausgangszone der Probe, da bei ihr keine Tröpfchensedimentation vor dem Versuch und keine Behinderung die Elektrophorese stört.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Elias, H.-G. (Inst. f. chem. Technol., T.H. München). **Über die Druck- und Konzentrationsabhängigkeit von Sedimentationskoeffizienten.** (Makromol. Chem. **29**, 30–47, 1959.)

Unter der Annahme, daß sich der in einer Ultrazentrifuge herrschende Druck (am Meniskus beträgt er eine Atm., nimmt nach außen hin zu und ist am Boden der Zelle von der Größenordnung 500 atü) nur auf die physikalischen Eigenschaften des Lösungsmittels auswirkt, werden Näherungsgleichungen angegeben, die die Korrektur der gemessenen scheinbaren Sedimentationskoeffizienten auf Standardbedingungen (Anfangskonzentration c_0 und $p = 1$ atm) erlauben. Druck- und Verdünnungseffekt werden gesondert behandelt. Die Anwendbarkeit der Extrapolationsformeln wird an Lösungen einiger Polymerer in verschiedenen organischen Lösungsmitteln geprüft.

G. Rümmler (Frankfurt a. M.)

Fujita, H. u. *V. J. MacCosham* (Dept. of Chem., Univ. of Wisconsin, Madison, Wis., USA). **Zur Theorie der Sedimentationsgeschwindigkeit von Molekülen mittlerer Größe.** (J. Chem. Phys. **30**, 291–298, 1959.)

Bei Molekülen verhältnismäßig kleinen Molekulargewichts (etwa 500–5000), deren Untersuchung mit Hilfe der Ultrazentrifuge in letzter Zeit immer mehr an Interesse gewinnt, ist der Einfluß der Diffusion auf die Konzentrationsverteilung in der Zelle erheblich. Die exakte mathematische Beschreibung der Vorgänge wird dann sehr kompliziert. In der vorliegenden Arbeit werden Glei-

chungen zu diesem Problem entwickelt, die von der Annahme der Konzentrationsunabhängigkeit des Diffusions- und Sedimentationskoeffizienten ausgehen und den Verlauf der Kurve des Konzentrationsgradienten beschreiben.

G. Rümmler (Frankfurt a. M.)

Bourdais, J. (Inst. de Biol. Phys.-Chim., 13, rue Pierre Curie, Paris, Frankreich). **Ioneneigenschaften von Polyelektrolyten in Lösungen bei Abwesenheit von Fremdelektrolyten.** (J. Chim. Phys. **56**, 194 bis 201, 1959.)

Bei der Untersuchung der Ioneneigenschaften von Polyelektrolyten in wäßriger Lösung bei Abwesenheit von Fremdelektrolyten wurde der Anteil der freien Gegenionen (f) und die Beweglichkeit des Polyions für das Hydrochlorid von Polyvinylamin und die Alkalisalze von Polyacrylsäure bestimmt. Für f wurde elektrophoretisch und elektrometrisch der gleiche Wert gefunden; f hängt nur wenig von der Polyelektrolytkonzentration ab, doch ändert es sich in Abhängigkeit vom mittleren Abstand d zwischen den ionisierten Gruppen in der Polyelektrolytkette nach der Beziehung

$$f = Ke^{-1/d}.$$

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Dikstein, S. (Dept. of Pharmacology, Hebrew Univ., Hadassah Med. School, Jerusalem, Israel). **Der Einfluß der Molekelstruktur auf den R_F-Wert. Ein Beitrag zur Theorie der Papierchromatographie.** (J. Chromatogr. **2**, 204–209, 1959.)

Thermodynamische Ableitung, bei der die R_F-Werte durch das Molvolumen und den Löslichkeitsparameter der zu chromatographierenden Substanz, sowie durch die Löslichkeitsparameter der verwendeten Lösungsmittel ausgedrückt werden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kauman, W. G. (Fac. des Sci., Univ. libre, Bruxelles, Belgien). **Über die elektrophoretische Trennung von Ampholyten in einem Medium von ungleichmäßigem p_H.** (Bull. Cl. Sci., Acad. roy. Belgique [5] **43**, 854–868, 1957.)

Das Verhalten amphoterer Elektrolyte (z. B. Proteine) bei kombinierter Einwirkung eines p_H-Gradienten und eines elektrostatischen Potentials wird theoretisch untersucht. Dabei wird gezeigt, daß sich solche Substanzen trennen und konzentrieren lassen, wenn sich die positive Elektrode im sauren Abschnitt des p_H-Gefälles befindet. Unter diesen Bedingungen entspricht die Verteilung des Ampholyten im stationären Zustand einer *Gauß*schen Fehlerfunktion des Abstandes, deren Maximum am isoelektrischen Punkt liegt. Dabei ist die „Bandbreite" des Maximums der Gradientengröße umgekehrt proportional. Die Relaxationszeit für die Annäherung an den stationären Zustand ergibt sich größenordnungsmäßig zu einigen Minuten.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Flory, P. J., C. A. J. Hoeve u. *A. Ciferri* (Mellon Inst., Pittsburgh, Pa., USA). **Einfluß von Einschränkungen des Bindungswinkels auf die Polymer-Elastizität.** (J. Polymer Sci. **34**, 337–347. 1959.)

Die statistische Verteilung der Abstände der Kettenenden in Polymeren wurde unter besonderer Beachtung der Abweichungen vom *Gauß*schen Verhalten untersucht. Der bei der üblichen Inversion der *Langevin*-Funktion auftretende Fehler wurde spezifiziert. Die Theorie der Zustandsgleichung der Kautschukelastizität wurde für den Fall verallgemeinert, daß die innere Energie der Ketten mit Konformationsänderungen variiert. Es wird gezeigt, daß der Temperaturkoeffizient des Verhältnisses der rücktreibenden Kraft zur absoluten Temperatur, f/T, in direkter Beziehung zur Temperaturabhängigkeit des mittleren Abstandsquadrates $\overline{r_0^2}$ zwischen den freien Kettenenden steht. Es ergibt sich

$$f_c/f\,T = -\left[\partial \ln (f/T)/\partial T\right]_{p,\alpha} = \partial \ln \overline{r_0^2}/\partial T = 2/3\,\partial \ln [\eta]\,\Theta/\partial T,$$

worin $f_c = (\partial E/\partial L)_{V,T}$ den Beitrag von L zur Energie der rücktreibenden Kraft bedeutet und $[\eta]$ Θ die Viskositätszahl beim Punkt Θ. Über einige Versuche zur Messung des Temperaturkoeffizienten der Spannung von vernetztem Poly-(dimethyl-siloxan) und Polyäthylen wird berichtet.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Koyama, R. (Electrical Communication Lab. Musashinoshi, Tokyo, Japan). **Der zweite Virial-Koeffizient von Polymer-Lösungen.** (J. Polymer Sci. **35**, 247–258, 1959.)

Die Temperaturabhängigkeit des 2. Virialkoeffizienten polymerer Lösungen wird theoretisch berechnet unter der Voraussetzung, daß das *Lennard-Jones*-Potential zwischen zwei Segmenten der Fadenmolekeln

$$\varphi(S) = \varphi_0\,[(S_0/S)^{12} - 2\,(S_0/S)^6]$$

beträgt.

Das Ergebnis gibt eine gute Erklärung für die experimentelle Beziehung zwischen dem 2. Virialkoeffizienten A_2 und der Temperatur T:

$$A_2 = a + (b/T),$$

worin b für gute Lösungsmittel größer und für schlechte Lösungsmittel kleiner als 0 ist.

Der sogenannte Θ-Punkt, bei dem der zweite Virialkoeffizient verschwindet, ist durch die Beziehung

$$\varphi_0/K\,\Theta = 0{,}292$$

gegeben und der Temperaturgradient von A_2 bei diesem Punkt durch den Molekelparameter

$$S_0^2\,M_0^{-2},$$

worin M_0 das Molekulargewicht eines Segmentes bedeutet.

Der theoretische Wert des zweiten Virialkoeffizienten stimmt sehr gut mit den experimentellen Daten von *Krigbaum* u. *Flory* für Polyisobutylen in Benzol in der Nähe des Θ-Punktes überein. Er liefert einen Wert von $S_0 \approx 10$ Å als Dimension für ein Segment in der Lösung, das aus sieben Monomereneinheiten besteht. Eine weitere Methode zur Berechnung des Molekelparameters unter Benützung der experimentellen Werte des zweiten Virialkoeffizienten wird angegeben. Die Anwendung dieser Methode auf die Lichtstreuungsdaten von *Outer, Carr* u. *Zimm* ermöglicht die Berechnung der Molekelparameter von Polystyrol in verschiedenen Lösungsmitteln.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Börsch-Supan, W. (Inst. für praktische Mathematik der T.H. Darmstadt). **Zur mathematischen Behandlung multiplikativer Verteilungsverfahren. IV. Die Gewinnung von exakten Formeln mit Hilfe von Methoden der linearen Algebra.** (Z. Naturforschg. **14b**, 56–67, 1959.)

Die mathematische Behandlung multiplikativer Verteilungsverfahren mit Hilfsmitteln der linearen

Algebra führt zu exakten Formeln für die Substanzverteilung in jedem Zeitpunkt eines Verteilungsprozesses und für die stationäre Endverteilung. Die Eignung der einzelnen Formeln zum numerischen Rechnen wird diskutiert. Die mit ihrer Hilfe gewonnene Zahlentafel für die *Watanabe-Morikawa*-Verteilung wird angegeben.

T. Zengerle (Frankfurt a. M.)

Giddings, J. C. (Dept. of Chem., Univ. of Utah, Salt Lake City, U., USA). **Nicht-Gleichgewichte und Diffusion. Allgemeine Grundlagen der Chromatographie-Theorien.** (J. Chromatogr. **2**, 44–52, 1959.)

In dieser Arbeit werden verschiedene Theorien der Chromatographie behandelt. Es wird qualitativ und quantitativ diskutiert, daß das Ineinanderlaufen der chromatographischen Banden gelöster Stoffe auf eine Nicht-Einstellung des Gleichgewichtes zwischen der festen und der beweglichen Phase beruht. *T. Zengerle* (Frankfurt a. M.)

Vollmert, B. (Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen). **Modellversuche zur Sedimentation von Knäueln. Ein Beitrag zum Problem der Molekülgestalt makromolekularer Verbindungen.** (Angew. Chem. **71**, 119–125, 1959.)

Am Beispiel des Polymethacrylsäure-methylesters und des Zellulosenitrates wird gezeigt, daß auch für Fadenmolekeln unter gewissen Bedingungen die Kugelgesetze gelten. Ferner wird von dem Autor gezeigt, daß die Dichteabhängigkeit von der Molekülgröße das charakteristische Merkmal des statistischen Knäuels ist. Das Verhältnis der durch Lichtstreuungsmessungen bestimmten Knäuellänge zum Durchmesser der äquivalenten Kugel gibt einen Anhaltspunkt für die Abweichung der Knäuelform von der Kugelgestalt. *T. Zengerle* (Frankfurt a. M.)

Ninomiya, K. u. *D. Ferry* (Dept. of Chem., Univ. of Wisconsin, Madison, Wis., USA). **Einige Näherungsgleichungen für die phänomenologische Behandlung der linearen visko-elastischen Daten.** (J. Colloid Sci. **14**, 36–48, 1959.)

In dieser theoretischen Arbeit sind zwei neue Näherungsmethoden für die Behandlung der viskoelastischen Daten dargestellt. Mit der ersten Methode kann das Relaxations- (oder das Retardations-)Spektrum aus zwei oder mehreren gemessenen Werten des komplexen Moduls ohne Differenzieren erhalten werden. Die zweite Methode ermöglicht die Berechnung der Relaxationsfunktion in sehr einfacher Weise aus dem realen und imaginären Teil des komplexen Moduls.

E. Matijević (Potsdam, N. Y., USA)

Heller, W. (Chem. Dept., Wayne State Univ., Detroit, Mich., USA). **Abschätzung von Drehungsdispersionsdaten außerhalb des Bereichs der eigentlichen anomalen Dispersion.** (J. Physic. Chem. **62**, 1569–1574, 1958.)

Verschiedene neue graphische Methoden werden eingeführt, mittels deren man schnell entscheiden kann, welche der drei allgemein vorliegenden Typen der *Drude*-Gleichungen den gegebenen experimentellen Drehungsdispersionen eines Versuchs entspricht. Zur Erreichung hoher Genauigkeit ist es nötig zu wissen, ob eine Analyse bei genügend kurzen Wellenlängen, jedoch außerhalb der eigentlichen anomalen Dispersion, ausgeführt worden ist. Hier genügt die Anwendung der einfachsten Gleichung zur Auswertung der vorläufigen, bei größerer Wellenlänge gemachten graphischen Analyse.

Graphische Methoden können eingesetzt werden, um numerische zu ersetzen, und außerdem zur Nachuntersuchung von rechnerisch abgeleiteten Konstanten. Die Aufmerksamkeit wird darauf gelenkt, daß eine hinreichende Übereinstimmung der experimentellen Daten mit einer der *Drude*-Gleichungen nicht dafür garantiert, daß die Konstanten der Gleichungen sinnvoll sind.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Hermans, jr., *J.* u. *J. J. Hermans* (Chem. Dept. Cornell Univ. Ithaca N. Y. and Cellulose Res. Inst., State Univ. Coll. of Forestry, Syracuse Univ., Syracuse, N. Y., USA). **Lichtstreuung durch willkürliche Zickzack- und schraubenförmige Ketten.** (J. Physic. Chem. **62**, 1543–1546, 1958.)

Die Winkelverteilung der Lichtstreuung durch kontinuierlich gekrümmte makromolekulare Ketten wird durch Verwendung einer graphischen Integriermethode berechnet. Diese Behandlung gründet sich auf eine ähnliche Annäherung, die *Kratky, Porod* und *Peterlin* gemacht haben. Es wird dargelegt, daß sie den Ausdruck für den Drehungsradius, der aus der Lichtstreuung abgeleitet werden kann, nicht beeinflußt. Eine exakte Behandlung von willkürlichen Zickzackketten wird entwickelt und die Übereinstimmung mit den von *Benoit* und *Doty* auf einem anderen Weg gefundenen Werten gezeigt. Während die *Gauß*sche Statistik der Makromoleküle solche Ketten behandelt hat, bei denen die Orientierung der einzelnen Glieder beliebig war, stehen hier Ketten zur Diskussion, bei denen der Winkel zwischen den benachbarten Gliedern sehr klein ist.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Laity, R. W. (Frick Chemical Lab., Univ. Princeton, N. J., USA). **Eine Anwendung irreversibler thermodynamischer Größen zum Studium der Diffusionsprobleme.** (J. Physic. Chem. **63**, 80 bis 83, 1959.)

Es wird versucht, die Zweckmäßigkeit von irreversiblen thermodynamischen Größen zur Definition von neuen Formelausdrücken, die dynamische Prozesse charakterisieren sollen, zu zeigen. Eine Reihe von Konstanten, mit denen man einfache Diffusionsvorgänge beschreiben kann, werden eingeführt und gezeigt, daß sie zweckmäßiger sind als einige der phänomenologischen Koeffizienten anderer Diffusionstheorien. Der hier diskutierte Koeffizient gibt die Proportionalität zwischen der thermodynamischen Energie einer Komponente und seiner Geschwindigkeit relativ zu den anderen Komponenten in der Mischung an und stellt deshalb einen „Reibungskoeffizienten" dar, Es werden für einige einfache Systeme solche Koeffizienten bestimmt und Literaturbeispiele angegeben. Außerdem wird vorgeschlagen, diese Koeffizienten für mikroskopische Modelle zur Erklärung des Mechanismus des Diffusionsprozesses den konventionell definierten Diffusionskoeffizienten nach dem *Fick*schen Gesetz vorzuziehen. Die Grundlagen dieser Theorie wurden schon 1945 durch *Onsager* angegeben. *H. Diener* (Frankfurt a. M.)

Stevenson, A. F. u. *H. L. Shatnagar* (Dept. of Physics and Chem., Wayne State Univ., Detroit, Mich., USA). **Anisotropieeinfluß auf die Lichtstreuung bei elastischen, linearen Makromolekülen.** (J. Chem. Phys. **29**, 1336–1339, 1958.)

Makromoleküle können betrachtet werden als zusammengesetzt aus identischen Segmenten, von denen jedes isotrope Polarisierbarkeit besitzt, so daß die Polarisation des gestreuten Lichtes sich nur in der Intensität von der eines einzelnen Dipols unterscheidet (*Rayleigh*-Streuung).

Diese Theorie läßt sich auch für anisotrop polarisierbare Segmente verallgemeinern, wenn man im obigen Modell annimmt, daß jedes Segment longitudinal und transversal polarisierbar ist. Man beobachtet diese beiden Komponenten des gestreuten Lichts und kann dann Korrekturformeln ableiten. *H. Diener* (Frankfurt a. M.)

Reed, III., T. M. u. *T. E. Taylor* (Dept. of Chem., Engg., Univ. of Florida, Gainesville, Fa., USA). **Viskositäten in flüssigen Mischungen.** (J. Physic. Chem. **63**, 58–67, 1959.)

Die Viskositäten von zehn binären flüssigen Systemen wurden im Temperaturbereich von 25° bis 45° untersucht. Die Thermodynamik geht bei diesen Systemen von der idealen Lösung bis zu begrenzt mischbaren Lösungen. Die freie Mischungsenergie allein reicht nicht dazu aus, um das thermodynamische Verhalten mit dem viskosen Verhalten der Lösungen in Übereinstimmung zu bringen, da die Volumenänderung und die Entropieänderung bei der Mischung verschiedene Einflüsse auf die Viskosität ausüben. Nach der Theorie von *Eyring* können diese Systeme in drei Klassen eingeteilt werden, die sich untereinander in der Abhängigkeit des Temperaturkoeffizienten der Viskosität von der Temperatur unterscheiden. Es wurde festgestellt, daß bei Temperaturabnahme bis zum Entstehen der Phase, in der beide Komponenten als Flüssigkeiten vorliegen, die Viskosität extrem hohe Werte annimmt. Beim System Isooctan-Perfluoroheptan wurde der Effekt bei einer Temperatur, die 22° über der kritischen Entmischungstemperatur liegt, gefunden. Die Analyse zeigt, daß die Aktivierungsenthalpie für alle Lösungen als von der Temperatur unabhängig betrachtet werden kann, obgleich der Temperaturkoeffizient der Viskosität sich mit der Temperatur ändert.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Wunderlich, B. (Dep. of Chem., Northwestern Univ., Evanston, Ill., USA). **Theorie der Kristallisation von Hochpolymeren in der Kälte.** (J. Chem. Phys. **29**, 1395–1404, 1958.)

Das Modell der hochpolymeren Moleküle enthält einen kristallisierfähigen Anteil *A* und einen nichtkristallisierfähigen Anteil *B*. Bei der ungeordneten Kristallisation gibt es zwei Möglichkeiten. Wenn das Gleichgewicht während des Abkühlens zwischen *A* und *B* in der Kristallisationszone erhalten bleibt und die anfängliche Verteilung von *A* und *B* bekannt ist (Idealfall), so ist die Verteilung der Kristalle eine Funktion der Abkühlungszeit und der Temperatur.

Das andere Extrem ist der Zustand der völlig ungeordneten Kristallisierung bei raschem Abkühlen. Am Beispiel der Polyäthylen-Terephthalate und -Sebacate wurde nachgewiesen, daß der Schmelzpunkt der kalten Kristalle eine Funktion der Oberflächenenergie ist. Aus der Temperaturabhängigkeit der Kristallisation läßt sich die Länge des kleinsten Kristalls ermitteln. Lineare Hochpolymere bilden bei rascher Abkühlung wahllose ungeordnete Kristalle, für deren Länge, Oberfläche, Kristallisation und Verteilung von *A* und *B* Ausdrücke abgeleitet werden. Der Schmelzpunkt und die Änderung der Kristallisation mit *T* in der Schmelzzone werden diskutiert.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Miesse, C. C. (Armour Res. Foundation, Chikago, Ill., USA). **Eine Theorie zur Verbrennung fein versprühter Flüssigkeitströpfchen.** (Industr. Eng. Chem. **50**, 1303–1304, 1958.)

Methode zur optimalen Berechnung einer Verbrennungskammer bei gegebenen Reaktionsbedingungen unter drei Voraussetzungen: das Treibmittel soll nur in der Dampfphase reagieren, das System sei isotherm und die Dämpfe sollen sich sofort bei ihrer Entstehung mischen.

Die Abhängigkeit der Kammerkonstruktion vom Grad der Zerstäubung und der Viskosität des Brennstoffes sowie der Zusammenhang zwischen dem Wirkungsgrad und der Tropfengröße bei konstanter Kammerlänge werden in einem Versuch gezeigt. So steigert sich der Wirkungsgrad gegenüber der einfachen Zersprühung in einer beliebigen Kammer um 20 Prozent, wenn die Kammerlänge genau der Teilchenreichweite entspricht. Dieser Unterschied verschwindet, wenn die Kammerlänge die doppelte Reichweite der versprühten Flüssigkeitströpfchen übersteigt.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Penndorf, R. B. (Electronics Res. Lab., Res. and Advance Development Div., AVCO Manufacturing Corporation, Boston 15, Mass., USA). **Eine Näherungsmethode für die *Mie*-Theorie im kolloidalen Bereich.** (J. Physic. Chem. **62**, 1537 bis 1542, 1958.)

Eine Näherungsmethode wurde entwickelt, um den Streuungskoeffizienten *K* der *Mie*-Theorie in dispersen Systemen zu berechnen. Sie ist gültig für jede Parametergröße, vom kleinsten bis zum größten Bereich und für jede beliebige Brechungszahl gleich oder kleiner als 2. Analytische Ausdrücke für die Phase und Amplitude von *K* im Maximum und Minimum werden entwickelt. Die Konstanten dieser Ausdrücke werden aus existierenden Daten der exakten *Mie*-Theorie ermittelt. Außerdem werden *K*-Werte für jede beliebige Größe durch graphische Extrapolation bestimmt. Diese Näherungsmethode führt zu einer maximalen Abweichung von 2–3% für *K*, verglichen mit den theoretischen Werten. Durch die Anwendung für verschiedene Brechungszahlen wird gezeigt, daß die umständliche Berechnung der totalen Streuungskoeffizienten für kolloidale Systeme eine Vereinfachung gestattet. Dreidimensionale Diagramme ermöglichen eine schnelle Bestimmung von *K* bei allerdings eingeschränkter Genauigkeit.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

c) Anorganische Chemie

Stadelmaier, H. H. und *L. J. Hütter* (Dept. of Eng. Res., North Carolina State Coll., Raleigh, N.C., USA). **Keimbildung im mittleren Konzentrationsbereich eines binären Systems mit Mischungslücke.** (Z. Metallkde. **50**, 41–44, 1959.)

Es wird gezeigt, welche Forderungen sich für die Keimbildung im mittleren Konzentrationsbereich eines idealen Systems mit einfacher Mischungslücke im festen Zustand ergeben. Nach *Borelius* müßte die Keimbildungshäufigkeit am kritischen Punkt ihren Höchstwert erreichen, während dann, wenn ein Einfluß der Keimoberfläche vorliegt, das Maximum der Keimbildungshäufigkeit bei viel

tieferen Temperaturen auftritt. Beim System „KCl-NaCl" sprechen experimentelle Untersuchungen für ein Verhalten, das eher dem Modell von *Becker* entspricht. *F. Peters* (Hagen/W.)

Suryanarayana, C. V. u. *V. K. Venkatesan* (Physico-Chem. Lab., Annamalai Univ., Annamalainagar, Indien). **Die Viskosität konzentrierter wäßriger Natriumchloridlösungen.** (Trans. Far. Soc. **54**, 1709–1711, 1958.)

Die Viskositäten wäßriger Natriumchloridlösungen von 1 m bis Sättigung wurden zwischen 30° und 55° gemessen. Sie werden auf Grund der Beziehung

$$\eta^* = A \exp(BC^*)$$

interpretiert, wobei C^* das Verhältnis des Molenbruches bei der betreffenden Konzentration zum Molenbruch bei Sättigung bei gleicher Temperatur bedeutet und η^* das entsprechende Verhältnis $\eta/\eta_{sat.}$ der Viskositäten darstellt. Durch Elimination der Konstanten A geht die Gleichung in die Form

$$\eta = \eta_{\text{Lösungsmittel}} \exp(BC^*)$$

über, wobei B eine Konstante ist. Die publizierten Daten für Kaliumchlorid werden gleichfalls untersucht. *G. Reske* (Frankfurt a. M.)

Kingery, W. D. (Dept. Division of Metallurgy, Massachusetts Inst. of Technology, Cambridge, Mass. USA). **Oberflächenspannung einiger flüssiger Oxyde und ihre Temperaturkoeffizienten.** (J. Amer. Ceram. Soc. **42**, 6–10, 1959.)

Die Oberflächenspannung (γ) in dyn · cm^{-1} für Al_2O_3 wurde nach der „setting drop"-Methode, für B_2O_3, P_2O_5, GeO_2 und SiO_2 nach der „hängende Tropfen"-Methode bestimmt. γ-Werte: Al_2O_3 690, P_2O_5 60, B_2O_3 83, GeO_2 250, SiO_2 307; Temperaturkoeffizient $d\gamma/dT$: Al_2O_3 nicht bestimmt, P_2O_5 — 0,021, B_2O_3 + 0,055, GeO_2 + 0,056, SiO_2 + 0,031 dyn cm^{-1} grad^{-1}. Während $d\gamma/dT$ für P_2O_5 normal und negativ ist, ist $d\gamma/dT$ für B_2O_3, GeO_2 und SiO_2 positiv, was auf Veränderung der Flüssigkeitsstruktur (Dissoziation) mit der Temperatur zurückgeführt wird.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Diamond, W. J. (Res. Labs., Whirlpool Corp., St. Joseph, Mich., USA). **Der Einfluß der Temperatur auf das Phasengleichgewicht von Polyphosphaten.** (J. Physic. Chem. **63**, 123–124, 1959.)

Die Temperatur hat auf die Phasengrenze des Ca-Tripolyphosphat-Systems in wäßriger Lösung nur geringen Einfluß. Lediglich die Substanzmengen im Natriumpyrophosphat-Ca-Ionen-System und im Natriumhexametaphosphat-Ca-Ionen-System werden von der Temperatur dahingehend beeinflußt, daß bei steigenden Temperaturwerten geringere Mengen von Ca-Ionen zur Bildung einer Suspension mit einer gegebenen Menge von Polyphosphat erforderlich sind. Die Fähigkeit zur Chelatbildung nimmt von Pyrophosphat über das Tripolyphosphat zum Hexametaphosphat hin zu.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Greenberg, S. A. (Lab. for Inorg. and Physical Chem., Univ. of Leiden, Chicago, Ill., USA). **Die Natur der Silikatarten in Natriumsilikatlösungen.** (J. Amer. Chem. Soc. **80**, 6508–6511, 1958.)

Es wurde eine Analyse von Literaturangaben und EMK- und Leitfähigkeitsmessungen vorgenommen, um den Polymerisationsgrad von Silikationen zu bestimmen. Aus den Untersuchungen geht hervor, daß Silikationen in relativ verdünnten Lösungen und in Lösungen oberhalb von p_H 10,5 in monomerer Form vorliegen. Die pK_1- und pK_2-Werte für Kieselsäure $Si(OH)_4$ bei 20° sind 9,85 bzw. 11,8. Die Äquivalentleitfähigkeit des Silikations $Si(OH)_3^-$ wurde zu 35 bei 25° bestimmt.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Brehmer, C. u. *R. Reuther* (Wiss.-photogr. Inst. der T.H. Dresden). **Untersuchungen über die Benetzung bei der Herstellung photographischer Filme und Papiere.** (Z. wiss. Photogr. **53**, 78–98, 1959.)

Die Benetzungsprobleme bei der Herstellung photographischer Filme und Papiere wurden unter besonderer Berücksichtigung der industriell verwendeten Netzmittel untersucht. Dabei ergab sich, daß die Wirksamkeit der Netzmittel von der Grenzflächendiffusionsgeschwindigkeit der Netzmittelmoleküle, von der Absauggeschwindigkeit des Netzmitteloberflächenfilmes beim Guß, von der Mizellenbildung in der Lösung als Netzreserve und der Benetzungstendenz gegenüber der zu benetzenden Unterlage abhängig ist. Durch Randwinkelmessungen an liegenden Tropfen erhielt man Aussagen über den Benetzungsgrad und somit die Benetzungstendenz. Durch Ermittlung der Oberflächenspannung in Abhängigkeit von der Zeit und Konzentration unter Verwendung der Bügelmethode konnten Aussagen über die Diffusionsgeschwindigkeit und die Konzentration der Mizellenbildung bei Netzmitteln in Emulsion als Lösungsmittel gemacht werden. Es wird gezeigt, daß die Stalagmometer-Methode den wirklichen Benetzungsverhältnissen nicht Rechnung tragen kann und ihre Anwendung dann unzweckmäßig ist, wenn kapillaraktive Stoffe vorliegen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Brown, J., W. J. Jaap u. *P. D. Ritchie* (Royal Coll. of Sci. and Technol., Glasgow, C. 1, Großbritannien). **Physikalisch-chemische Untersuchungen an feinen Pulvern. 10. Vergleichsuntersuchung von Löslichkeit und Adsorptionseigenschaften von fein verteiltem SiO_2 und TiO_2.** (J. Appl. Chem. **9**, 153–159, 1959.)

Die Wasserlöslichkeit von TiO_2 ist im kristallinen und amorphen Zustand vernachlässigbar klein (innerhalb des p_H-Bereiches von 3 bis 12). Demgegenüber zeigt SiO_2 (kristallin oder amorph) eine geringe, doch deutlich meßbare Löslichkeit, deren Maximum bei etwa $p_H = 2{,}5$ bis 3 liegt. Wurde Rutil etwas mit HF angeätzt, so nimmt die Löslichkeit zu, während Quarz nach ähnlicher Behandlung schwerer löslich wird. Die Auflösungsgeschwindigkeit in Wasser ergibt keinen Hinweis für die Existenz einer gut löslichen aufgerissenen Oberflächenschicht auf Rutil, wie sie auf Quarz vorliegt. Basische Farbstoffe werden durch TiO_2 fast analog adsorbiert, wie durch SiO_2, obwohl das Adsorptionsvermögen deutlich größer ist.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Chatterji, A. C. u. *H. N. Bhargava* (Chem. Labs., Lucknow Univ., Lucknow, Indien). **Untersuchungen an anorganischen Polyelektrolyten. I. *Graham*-Salz: Molekulargewichtsabhängigkeit von den Bildungsbedingungen.** (J. Polymer Sci. **35**, 235–245, 1959.)

Etwa 70 Proben von *Graham*-Salz wurden durch Erhitzen von primärem Natriumphosphat unter variierenden Bedingungen und darauffolgendem

Abschrecken der Schmelze hergestellt. Es zeigte sich, daß die Molekulargewichte (viskosimetrisch bestimmt) von den Herstellungsbedingungen abhängen, d. h. von der Art der Oberfläche des Gefäßes, in welchem die Schmelze hergestellt wurde, sowie der Temperatur der Schmelze. Die Endgruppenmolekulargewichte vieler Proben wurden auch berechnet, ferner wurde versucht, die Gewichtsmittelwerte der Molekulargewichte mit diesen Berechnungen in Beziehung zu bringen. Durch Modifizierung einer empirischen Formel von *Strauß* lassen sich die Molekulargewichte durch eine einzige Bestimmung der spezifischen Viskosität in Wasser ermitteln. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Franchon de Pradel, A. u. *B. Imelik* (Lab. de Chimie Générale, Sorbonne, Paris, Frankreich). **Untersuchung der Zersetzung von Ameisensäure durch Kieselgel.** (J. Chim. Phys. **56**, 1–8, 1959.)

Es zeigt sich, daß weder die Poren, noch ihre Dimensionen die wesentliche Ursache für die selektive Zersetzung von Ameisensäure durch Kieselgele bilden. In erster Linie dürfte die Oberflächenstruktur des festen Katalysators für die Art und die Anteile der Zersetzungsprodukte verantwortlich sein. Dabei können Dehydratation und Dehydrogenation eintreten. Die Oberflächenstruktur steht deutlich mit dem Gefüge und folglich mit der Herstellungsart des Katalysators in Zusammenhang. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Kuroda, H. u. *H. Akamatu* (Dept. of Chem., Fac. of Sci., Univ. of Tokyo, Hongo, Tokyo, Japan). **Untersuchungen über die Graphitisierung. II. Substruktur und Kristallitwachstum bei Ruß.** (Bull. Chem. Soc. Japan **32**, 142–149, 1959.)

Die Substrukturen von Ruß und ihre Änderungen bei Wärmeeinwirkung wurden durch Röntgen-Kleinwinkelstreuung und Elektronenmikroskopie untersucht. Unter dem Einfluß von Wärme nimmt die Intensität der Röntgen-Kleinwinkelstreuung im Gebiete höherer Winkel zu, was die Entwicklung der heterogenen Substrukturen zu Mikro-Kristalliten andeutet. Oberhalb 2000° nimmt das Kristallitwachsen schnell zu, doch schließlich kann ein Rußteilchen wieder in kleinere Einheiten zerfallen. Elektronenmikroskopische Beobachtungen, besonders mit THERMAX, dessen Teilchengröße besonders hoch ist, zeigten, daß die Kristallite so aneinandergereiht sind, daß ihre *c*-Achsen senkrecht zur Teilchenoberfläche stehen. Diese Aneinanderreihung führt zu der polyedrischen Gestalt der wärmebehandelten Teilchen. Auf der Grundlage dieser Beobachtungen werden die Substrukturen und der Mechanismus des Kristallwachstums in Rußteilchen diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Horne, R. W. u. *R. H. Ottewill* (Dept. of Colloid Sci. u. Cavendish Lab., Univ. Cambridge, Großbritannien). **Elektronenmikroskopische Untersuchung von Silberjodid.** (J. Photogr. Sci. **6**, 39–48, 1958.)

Durch Adsorption von J^- stabilisierte negative AgJ-Sole zeigten in Abhängigkeit von der Herstellungsmethode unter dem Elektronenmikroskop charakteristische, geometrisch definierte Teilchenformen im Größenbereich zwischen 10 und 5000 Å, wobei es sich in der Regel um Einkristalle handelte, wie sich aus Aufnahmen von „Mikrobeugungsdiagrammen" ergab. Unter dem Einfluß des Elektronenstrahls traten im *Siemens*-Elektronenmikroskop zwei deutliche Effekte an den Präparaten auf: 1. veränderten die elektronendurchlässigen Bezirke laufend ihren Ort, ohne daß dabei die äußere Form der Teilchen beeinflußt wurde; 2. waren bei bestimmten Teilchentypen allmähliche Fadenbildungen zu beobachten. Während des Wachstumsprozesses änderte sich der Kontrast innerhalb der Fäden laufend, auch war er ausgeprägter bei solchen Präparaten, die vor der elektronenmikroskopischen Untersuchung belichtet worden waren. Die aus tetraedrischen AgJ-Kristallen entstandenen Fäden zeigten definierte Kontrastbanden. Bei Teilchen unter 100 Å Dicke konnte einiger Einblick in ihre innere Struktur gewonnen werden, der vermuten läßt, daß die festgestellten Kontraständerungen durch die Verschiebung von Ag^+ innerhalb des Gitters bedingt waren, wobei in den dunklen Bezirken Über- und in den transparenten Unterschuß an Ag-Ionen vorlag. Präparative Vorschriften werden angegeben für die Herstellung von zwei AgJ-Solen mit Teilchen zwischen 10 und 130 Å, bzw. 1000 Å, sowie für ein AgJ-Sol, dessen Teilchen für Elektronen durchlässig sind. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Wheatley, K. (Ministry of Power, Safety in Mines Res. Establish., Portobello Street, Sheffield 1, Großbritannien). **Messung der Oberfläche von Tridymit.** (J. Appl. Chem. **9**, 159–162, 1959.)

Durch Bestimmung der Gasadsorption (mit Stickstoff und Krypton als Adsorbate) und der Luftpermeabilität, sowie durch mikroskopische Messungen wurde die spezifische Oberfläche von Tridymitproben im Größenbereich zwischen 0,5 und 40 μ ermittelt. Diese Ergebnisse sprechen ebenso wie diejenigen aus röntgenanalytischen Untersuchungen dafür, daß Tridymit im Gegensatz zu Quarz weder eine feine äußere Oberfläche besitzt noch eine amorphe Schicht. Man schließt daraus, daß die Auflösung von SiO_2 und seine leichtlösliche Oberflächenschicht nur eine untergeordnete Rolle bei der Silikose spielen. Ungeätzter Tridymit zeigt eine größere Faserbildungsaktivität als angeätzter Quarz. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Eggert, J. u. *Y. Yügelen* (Photogr. Inst. der Eidgenössischen Techn. Hochschule, Zürich, Schweiz). **Über das Verhalten photographischer Schichten bei Einwirkung von Wasserstoffperoxyd-Dampf.** (Z. Elektrochem. **63**, 18–29, 1959.)

Durch photographische, mikroskopische und rein präparative Versuche wurden Reaktionen, die sich bei der Einwirkung von Wasserstoffperoxyd an Silberbromid und Silber abspielen, studiert. Die an 14 verschiedenen Handelsschichten (Filmen und Papieren) beobachteten photographischen Effekte fanden durch diese Versuche in großen Zügen ihre Deutung. Zur Herstellung von Atmosphären mit definiertem Wasserstoffperoxydgehalt wurde die Kinetik des spontanen Zerfalls von Wasserstoffperoxyd-Dampf bei Zimmertemperatur unter Verwendung einer, auch für die übrigen Versuche dienenden Apparatur untersucht.

T. Zengerle (Frankfurt a. M.)

Perry, J. (Eastman Kodak Company, Rochester, New York). **Effekt der Adsorption von hochmolekularen Substanzen auf das Wachstum von Silberhalogenid-Kristallen.** (J. Colloid Sci. **14**, 27–35, 1959.)

Die Reifung der Silberhalogenidsuspensionen unter dem Zusatz von verschiedenen hochmole-

kularen Verbindungen wurde elektronenmikroskopisch untersucht. Die zugesetzten Substanzen waren: Gelatine, Polyacrylamid, Polyvinylalkohol, Polyvinylamin, substituiertes Polyvinylacetat und substituiertes Nylon. Drei verschiedene Silberhalogenidsuspensionen, bestehend aus einem Gemisch von Silberbromid und Silberjodid, wurden vorbereitet. Nylon und die substituierten Polyvinyl-Verbindungen haben typische „Koaleszenz-Reifung" verursacht, während in der Anwesenheit von Polyacrylamid die *Ostwald*sche Reifung stattgefunden hat. Der Autor erklärt die Effekte durch die Natur der adsorbierten Oberflächenschichten, die die verschiedenen untersuchten Schutzkolloide an den Silberhalogenid-Kristallen bilden.

Matijević E. (Potsdam, N.Y., USA)

Harris, L. A. (Ceramic Lab., Metallurgy Div., Oak Ridge Nat. Lab., Oak Ridge, Tenn., USA). **Vorläufige Studien am Phasengleichgewichtsdiagramm ThO_2/SiO_2.** (J. Amer. Ceram. Soc. **42**, 74–77, 1959.)

Einzige kristalline Phase in diesem System ist monoklines $ThSiO_4$ (Huttonit) mit inkongruentem Schmelzpunkt bei 1975° ± 50° unter Bildung von ThO_2 und flüssiger Phase. Die eutektische Temperatur des Systems liegt bei 1700° ± 10° mit 95% SiO_2. Feste Lösungen wurden nicht beobachtet. Als Modell für dieses System gilt das System CaF_2/BeF_2.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Sastry, B. S. R. u. *F. A. Hummel* (Coll. of Mineral Ind., Pennsylvania State Univ., Univ. Park, Pa., USA). **Studien an Li_2O-haltigen Systemen. III. Unmischbarkeit im flüssigen System $Li_2O/B_2O_3/SiO_2$.** (J. Amer. Ceram. Soc. **42**, 81–88, 1959.)

Im Teilsystem $Li_2O/B_2O_3/SiO_2$ mit weniger als 25,6% Li_2O existieren bezüglich ihres thermischen Verhaltens 3 Gruppen von Gläsern: 1. Gläser mit mehr als 18% Li_2O oder weniger als 20% SiO_2 bleiben beim langsamen Abkühlen oder beim Abschrecken klar. 2. Gläser mit 15 bis 26% Li_2O und 20 bis 90% SiO_2 werden beim Abkühlen weiß opak. 3. Am äußersten Rande des Existenzgebietes der 2. Gruppe existiert ein schmales Gebiet von Gläsern, die beim Abkühlen klar bleiben, aber beim Wiedererhitzen auf 550° bis 880° opak werden. – Die opaken Gläser erweisen sich bereits unter dem Lichtmikroskop als inhomogen, die klaren erst unter dem Elektronenmikroskop. Beide stellen Entmischungen im flüssigen Zustande in Form von Sphäroiden, Tröpfchen oder Linsen innerhalb des Mutterglases dar. Das untersuchte Teilsystem kann als ein Zwischenglied zwischen den lichtmikroskopisch gut untersuchbaren Erdalkali-Borosilikaten und der schwer zu interpretierenden Heterogenität der Na_2O/K_2O-Borosilikatgläser angesehen werden.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Sullivan, W. F. u. *S. S. Cole* (Res. Lab., Titanium Division, National Lead Company, Sayreville, N. J., USA). **Thermochemie des kolloidalen Titandioxydes.** (J. Amer. Ceram. Soc. **42**, 1927–1933, 1959.)

Aus Titansulfat durch Hydrolyse gewonnenes TiO_2-Hydrat stellt röntgenographisch Anatas dar mit Teilchengröße 0,05 bis 0,5 μ, wobei die Abmessungen der einzelnen Anataskriställchen etwa 75 Å entlang der a-Achse und 50 Å entlang der c-Achse betragen. Angelagertes Wasser und SO_3 sind röntgenographisch und mit Elektronenbeugungsaufnahmen nicht nachweisbar, also durch physikalische Kräfte gebunden. Beim Calcinieren entweicht Wasser bei etwa 150°, SO_3 bei etwa 600°, und erst oberhalb dieser Temperatur findet Teilchenvergrößerung statt, sowohl durch Wachstum vornehmlich entlang der c-Achse, als auch durch Sinterung. Die Umwandlung Anatas — Rutil erfolgt bei 700° bis 900°, wahrscheinlich zunächst durch Bildung von Rutilkeimen. Wenn diese genügend groß und perfektioniert sind, erfolgt die weitere Umwandlung als Reaktion erster Ordnung. Von der Kristallperfektion des Anatas ist dessen Aktivierungsenergie (100 kcal/Mol) abhängig. Die Häufigkeit der Umwandlung in Rutil liegt bei 10^{20} bis 10^{22}/std^{-1}. Die Umwandlung beginnt röntgenographisch nachweisbar mit einer Auflockerung des Anatasgitters, und auch der primäre Rutil besitzt ein geweitetes Gitter, so daß Verff. die Umwandlung schematisieren: Anatas (gut geordnet) — Anatas (Abnahme der Ordnung, Gitteraufweitung) — Rutil (schwach geordnet, Gitteraufweitung) — Rutil (gut geordnet). *E. Gruner* (Mettlach/Saar)

d) Organische Chemie

Bevington, J. C., J. Toole u. *L. Trosarelli* (Chem. Dept. Univ. of Birmingham, Großbritannien). **Untersuchungen an ^{14}C-markiertem m-Methoxybenzoyloxyradikal.** (Makromol. Chem. **28**, 237–245, 1958.)

Die Polymerisation von Styrol wurde bei 60° und 80° mit ^{14}C-markiertem m,m'-Methoxybenzoylperoxyd als Initiator untersucht. Es wurde das Verhältnis der Anzahl von m-Methoxybenzoyloxy- und m-Methoxyphenylendgruppen in Polymerisaten bestimmt, die unter verschiedenen Bedingungen hergestellt wurden.

Die Stabilitäts- und Reaktivitätsverhältnisse verschieden substituierter Aroyloxyradikale werden an Hand der Ergebnisse verglichen. Die Stabilität des Radikals steigt durch Einführung der Methoxygruppe in die *m*-Stellung, der Effekt ist allerdings kleiner als bei der analogen *p*-Substitution.

H.-G. Gelhaar (Berlin-Dahlem)

Hall, jr., H. K. (Pioneering Res. Div., E. I. Du Pont de Nemours and Co., Inc., Wilmington, Del., USA). **Strukturelle Einflüsse auf die Polymerisation von Lactamen.** (J. Amer. Chem. Soc. **80**, 6404 bis 6409, 1958.)

Die Polymerisationsfähigkeit einer Anzahl von Lactamen zu Polyamiden wird untersucht. Unter Verwendung einiger weiterer Literaturdaten liefern die Untersuchungen folgende Ergebnisse: Wasser und Alkalimetalle wirken oberhalb 200° gleich gut katalytisch. 8- und 9-Ringe polymerisieren in allen untersuchten Fällen, 7-Ringe polymerisieren in ungefähr der Hälfte der untersuchten Fälle, 5- und 6-Ringe polymerisieren bis auf Pyrrolidon nicht. Alkyl- und Arylsubstituenten vermindern die Polymerisationsfähigkeit, Heteroatome haben entweder den gleichen Einfluß oder zeigen keinerlei Effekt.

Es wird ein Mechanismus für die alkalikatalysierte Polymerisation vorgeschlagen, dessen Hauptschritt eine Reaktion zwischen einem Lactamanion und einem N-Acyl-Lactamkettenende einschließt. Ferner wird angenommen, daß die Cyclisierungsgeschwindigkeit von Zwischenprodukten zum Lactam hauptsächlich die Polymerisationsfähigkeit eines Lactams bestimmt. Das Zwischenprodukt kann bei der wasserkatalysierten eine

Aminosäure oder eine acylierte Aminosäure, bei der alkalikatalysierten Polymerisation ein (ω-Amino)-Acyllactam sein.

H.-G. Gelhaar (Berlin-Dahlem)

Hall, jr., H. K. u. *A. K. Schneider* (Pioneering Res. Divs., Textile Fibers Dept. and The Central Res. Dept., E. I. Du Pont De Nemours and Co., Inc., Wilmington, Del., USA). **Polymerisation von cyclischen Estern, Urethanen, Ureïden und Imiden.** (J. Amer. Chem. Soc. **80**, 6409–6412, 1958.)

Die Polymerisation einer Reihe von cyclischen Estern, Urethanen, Imiden, Anhydriden und Ureïden wurde untersucht. 4-, 7- und 8gliedrige Ringe polymerisieren in fast allen Fällen, während die Polymerisationsfähigkeit der 5- und 6-Ringe von der Verbindungsklasse des Stoffes abhängt. Cyclische Imide polymerisieren überhaupt nicht.

Alkyl- und Arylgruppen am Ring setzen die Polymerisationsfähigkeit herab, Ersatz einer $-CH_2$-Gruppe durch Heterogruppen, —O— oder —NH—, zeigt nur wenig Einfluß.

H.-G. Gelhaar (Berlin-Dahlem)

Hall, jr., H. K. (Pioneering Res. Div., Textile Fibers Dept. E. I. Du Pont de Nemours and Co., Inc. Wilmington, Del., USA). **Polymerisation und Ringspannungen in bicyclischen Brückenverbindungen.** (J. Amer. Chem. Soc. **80**, 6412–6420, 1958.)

Die Polymerisierbarkeit einer Anzahl von bicyclischen Lactamen, Lactonen, Carbonaten, Ureïden, Urethanen, Imiden und Anhydriden wird durch die Struktur der Doppelringe, die sich aus Konformationsanalysen ergibt, bestimmt. Verbindungen, die zur Bicyclo-(2:2:2)-octan- und zur Bicyclo-(3:2:2)-nonanreihe gehören und in denen der Cyclohexanring in der Wannenform vorliegt, polymerisieren bereitwillig. Monomere der Bicyclo-(3:2:1)-octanreihe polymerisieren mit wechselnder Leichtigkeit. Dagegen lassen sich Verbindungen der Bicyclo-(3:3:1)-nonanreihe, in denen zwei stabile Sesselformen des Cyclohexans vereinigt sind, nicht polymerisieren.

H.-G. Gelhaar (Berlin-Dahlem)

Hofmann, K., M. E. Woolner, H. Yajima, G. Spühler, T. A. Thompson und *E. T. Schwartz* (Biochem. Dept. Univ. of Pittsburgh and School of Med., Pittsburgh, Pa., USA). **Untersuchungen über Polypeptide. XII. Synthese eines physiologisch aktiven blockierten Tridecapeptid-Amins, das die Aminosäuresequenz des α-MSH besitzt.** (J. Amer. Chem. Soc. **80**, 6458–6459, 1958.)

Zu der Gruppe der auf die Nebennierenrinde wirkenden Hormone gehören die Corticotropine und die melanocytenstimulierenden Hormone (MSH). Es wird die Synthese eines Polypeptids, welches die gleiche Aminosäurefolge wie α-MSH besitzt, beschrieben und seine melanocytenstimulierende Wirkung bestimmt. Sie beträgt nur etwa 1% der α-MSH-Aktivität und gleicht damit derjenigen der Corticotropine.

H.-G. Gelhaar (Berlin-Dahlem)

Jenkins, A. D. (Courtaulds Ltd. Res. Lab., Lower Cookham Road, Maidenhead, Berks., Großbritannien). **Übertragung auf das Monomere und Verzögerung bei der Vinylpolymerisation. I. Einige Sonderfälle.** (Trans. Far. Soc. **54**, 1885 bis 1894, 1958.)

Für die radikalisch initiierte Polymerisation von Vinylmonomeren liegt die Reaktionsordnung bei geringen Monomerkonzentrationen etwa bei 1,5, bezogen auf das Monomere. Diese Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber derjenigen bei höheren Konzentrationen wird in der Literatur durch 3 verschiedene Theorien erklärt. Eine davon, der Mechanismus der Übertragung auf das Lösungsmittel, wird aus der Sicht verschiedner Annahmen über die Art der Abbruchsreaktion geprüft und auf einige Systeme, für die Meßergebnisse zur Verfügung stehen, angewandt. Es zeigt sich, daß die Übertragungstheorie eine annehmbare Beschreibung des kinetischen Verhaltens bei geringen Monomerkonzentrationen erlaubt.

H.-G. Gelhaar (Berlin-Dahlem)

Wolfrom, M. L., M. S. Toy u. *A. Chaney* (Dept. of Chem. of the Ohio State Univ., Columbus, O., USA). **Kondensationspolymere aus (Tetra-O-acetyl) Schleimsäuredichloriden und Diaminen.** (J. Amer. Chem. Soc. **80**, 6328–6330, 1958.)

Durch Kondensation von (Tetra-O-acetyl)-Schleimsäuredichlorid und Äthylendiamin bzw. Piperazin werden Polymere hergestellt und nachträglich reacetyliert. Die vollständige Deacetylierung der Polymeren ist mit einem hydrolytischen Abbau verbunden und führt zu Produkten mit einem DP zwischen 30 und 40. Diese Polymeren mit freien Hydroxylgruppen sind sowohl gegen Säuren als auch gegen Alkalien unbeständig.

Zu Vergleichszwecken werden einige monomolekulare Amide und ein Ester hergestellt.

H.-G. Gelhaar (Berlin-Dahlem)

Beukers, R., I. Ijlstra u. *W. Berends* (Biochemical Lab. of the Technol. Univ. of Delft, Niederlande). **Die Wirkung des ultravioletten Lichtes auf einige Komponenten der Nukleinsäure. III. Apurinsäure.** (Rec. Trav. Chim. **78**, 247–251, 1959.)

Apurinsäure, aus Desoxyribonukleinsäure hergestellt, zeigt bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht einen schnelleren Extinktionsabfall, als man auf Grund des Gehaltes an Pyrimidin-Nukleotid-Komponenten erwarten sollte. Durch Untersuchungen wird bestätigt, daß Thymin und Cytosin empfindlich sind. Für den Abbau des Thymins scheint dessen Vorkommen in einer empfindlicheren Form verantwortlich zu sein, die mit der Struktur in gefrorener Lösung vergleichbar ist. Fügt man zu Apurinsäure die gleiche Menge Adenin hinzu, wie Purine entfernt wurden, so liegt die Extinktionsabnahme durch Bestrahlung in der Größenordnung von der reiner Nukleinsäure. Die Purine schützen demnach in der Desoxyribonukleinsäure die Pyrimidine zum Teil gegen die UV-Einwirkung. Bei den lebenden Zellen soll der erste Effekt bei der UV-Bestrahlung in einem Abbau der Pyrimidine in den Nukleinsäuren bestehen.

W. Mark (Frankfurt a. M.)

f) Biologie und Medizin

Szent-Gyorgyi, A. (Inst. of Muscle Res., Marine Biolog. Lab., Woods Hole, Mass., USA). **Über die Energieübertragung in biologischen Systemen.** (J. Chim. Phys. **55**, 916–918, 1958.)

Aus Untersuchungen an Muskeln geht hervor, daß hier Energieübertragungen über Entfernungen, die größer als die Atomabmessungen sind, auftreten. Es werden die Möglichkeiten der Energieübertragung durch Energiebanden und durch Resonanz diskutiert. Wahrscheinlich ist die An-

regung des Triplettzustandes für die Übertragung der Energie verantwortlich. Diese Anregung könnte durch die energetische Isolierung, die das in Gitterform vorliegende Wasser erzeugt, stabilisiert sein.
A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Parcells, A. J. u. *C. H. Li* (Hormon Res. Lab. and Dept. of Biochem., Univ. of California, Berkeley, Cal., USA). **Analyse der N-endständigen Aminosäuren der Wachstumshormone aus Hypophysen von Menschen, Affen, Walfischen und Rindern.** (J. Biol. Chem. **233**, 1140–1142, 1958.)

Die nach bekannten Methoden aus der Hypophyse gewonnenen Wachstumshormone werden mittels der Phenylthiocarbamyl-Methode abgebaut. Bei dem Abbau des Rinder-Wachstumshormons wurde außerdem auch noch eine Partialhydrolyse mit Säure angewandt. – Es wurden folgende N-endständigen Aminosäurenfolgen gefunden: Rind: Ala-Phe-Ala---- und Phe-Thr-Ala----; Walfisch: Phe----; Rhesusaffe: Phe----; Mensch: Phe-Ser-Thr----. Mit der Fluorodinitrobenzol-Methode kamen die Autoren zu den gleichen Ergebnissen.
W. Stamm (Basel)

Shavit, N., R. G. Wolfe u. *R. A. Alberty* (Dept. of Chem., Univ. of Wisconsin, Madison, Wis., USA). **Elektrophorese und Titration der Fumarase.** (J. Biol. Chem. **233**, 1382–1386, 1958.)

Die Verff. wollen mit ihren Untersuchungen den Einfluß elektrostatischer Effekte auf die Enzymaktivität bestimmen. Die hierzu notwendigen Grundlagen werden durch Elektrophorese und Titration erhalten.

Das elektrophoretische Verhalten des Fermentes wurde im p_H-Bereich 5 bis 9,5 untersucht. Die Ionenstärke war $\mu = 0{,}1$. Der isoelektrische Punkt liegt in einem Medium von 0,1 mol Tris-Puffer bei 7,35 und in einem Medium von 0,01 mol Trispuffer + 0,09 mol Natriumchlorid bei 6,6. – Die Titration ergab, daß nicht mehr als 6 aktive Zentren an einem Fumarasemolekül vorhanden sein können.

Aus den experimentellen Daten wurde nun die Nettoladung pro Molekül berechnet. Mit diesen Angaben ermittelte man dann den möglichen Einfluß der Ladung auf den p_H-Wert der katalytisch wirksamen, ionisierten Gruppe. Es zeigte sich, daß die Wirkung kleiner ist, als aus den kinetischen Werten bestimmt werden kann.
W. Stamm (Basel)

Richards, A. G. u. *D. Schneider* (Max-Planck-Inst. f. Biol., Abtlg. Kühn, Tübingen). **Über den komplexen Bau der Membranen des Bindegewebes von Insekten.** (Z. Naturforschg. **13b**, 680–687, 1958.)

Die bindegewebsartige Hülle des Insektennervs soll eine wichtige Rolle als Ionenbarriere zwischen dem Blut und den Nerven spielen. Sie hat eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Perineurium und dem Neuroepithel bei den Wirbeltieren. – In dieser Arbeit wollen die Autoren mit ihren Untersuchungen auf den komplexen Bau dieser Bindegewebsmembran hinweisen. Als Untersuchungsobjekt dienten die Neurolamelle vom Bauchmark der Küchenschabe und Schnitte von Gehirn- und Antennennerven von Imagines des Seidenspinners. Aus chemischen Untersuchungen geht hervor, daß das untersuchte Gewebe kein oder nur sehr geringe Anteile an Chitin enthält. Die Analyse der optischen Eigenschaften ergab Imbibitionskurven von ungewöhnlichen Formen, die sehr wahrscheinlich von relativ dicken Packungen an Mizellen oder Kristalliten herrühren. Die unter elastischer Beanspruchung untersuchte Erscheinung der Spannungsdoppelbrechung ist zu groß und zu kompliziert, um vorläufig erklärt werden zu können. Röntgendiagramme zeigen eine Linie bei 2,86 Å, die für Kollagene charakteristisch sein soll. Die Intensität der Linie weist aber auf einen Kollagengehalt von nur etwa 10–20% hin. Ferner soll in dem untersuchten Gewebe eine Lipoidkomponente vorhanden sein. Färbbarkeit und Löslichkeit erinnern stark an Kollagen-Proteine, stimmen aber nicht vollständig mit diesen überein. Die bereits erwähnten Imbibitionskurven, die mechanisch-elastischen Eigenschaften sowie die optisch-elastischen Eigenschaften der Spannungsdoppelbrechung sind ebenfalls nicht mit den entsprechenden Eigenschaften der Kollagen-Proteine in Einklang zu bringen.
W. Stamm (Basel)

Franklin, E. C. (Rockefeller Inst. for Med. Res., New York, N.Y., USA). **Die Rolle der basischen Fraktion von γ-Globulin bei Flockungs-Testen.** (Clin. Chim. Acta **4**, 259–264, 1959.)

Subfraktionen von γ-Globulin mit verschiedenen elektrophoretischen Beweglichkeiten reagierten bei Trübungstesten unterschiedlich. Die stärkste basische Fraktion war dabei am stärksten bei den Testen der Thymol-Trübung und Cephalin-Flockung, und ihre Zwischenfraktion reagierte am stärksten mit Zn-Sulfat. Untersuchungen an anderen Proteinen mit verschiedenen isoelektrischen Punkten zeigten, daß diese um so stärker mit dem Thymol-Reagens und mit Cephalin-Cholesterol-Antigen reagierten, je stärker basisch sie waren. Die Prüfung einer Gruppe normaler und pathologischer Seren mit anomalen Flockungs-Testen zeigte einen gewissen Zusammenhang zwischen dem Anteil der basischen Fraktionen des γ-Globulins mit positiven Ergebnissen der Cephalin-Flockung und der Thymol-Trübung. Das Ausmaß der Zink-Trübung schien etwas stärker mit dem Gesamtgehalt an γ-Globulin zusammenzuhängen.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

McLennan, H. (Dept. of Physiol., Univ. of Brit. Columbia, Vancouver, Canada). **Weitere Untersuchungen über den Natriumtransport im Säugetiermuskel.** (Pflügers Arch. ges. Physiol. **267**, 453–459, 1958.)

Der Natriumaustritt aus Säugetiermuskel wurde unter verschiedenen Inkubationsbedingungen untersucht. Die Versuchsergebnisse lassen darauf schließen, daß die Desorption des Natrium von der Zelloberfläche hierbei den wesentlichen Elementarprozeß bildet. Die Natriumverhältnisse zwischen Oberflächenschicht und Zellinnerem wurden bestimmt. Durch Behandlung mit Kaliumphosphatlösung nimmt die Desorptionsgeschwindigkeit zu, ohne daß dadurch der Durchtritt der Na-Ionen durch die Zellmembran beeinflußt wird, während andererseits strophantinhaltige *Ringer*-Lösung verzögernd auf den Natriumtransport durch die Zellwand wirkt, ohne wiederum die Desorptionsgeschwindigkeit zu beeinflussen.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Maurer, H.-J. (Strahlen-Inst. d. Univ.-Frauenklinik, Erlangen). **Beitrag zur biologischen und biochemischen Wirkung ionisierender Strahlen. Zur Frage des Phosphorstoffwechsels bestrahlter Erythrocyten.** (Wiss. Z. der E. M. Arndt-Univ. Greifswald **6**, 81–99, 1957.)

Als Modellsystem zur Untersuchung des Reaktionsablaufes im Blut bzw. in den Erythrocyten nach Einwirkung ionisierender Strahlen wurde das Verhalten von mit ^{32}P-markierter Adenosinphosphorsäure (ATP) des Serums in vitro papierelektrophoretisch untersucht. Die günstigsten Bedingungen für den Einbau von ^{32}P in Erythrocyten und für deren weitere Aufarbeitung wurden ermittelt. Zur Auswertung radioaktiver Papierelektropherо- und Chromatogramme wurde ein automatisches Auswertegerät entwickelt. Zwischen unbestrahlten und bestrahlten Erythrozyten-Hämolysaten ließen sich auf dem Wege über die ATP-Markierung mit ^{32}P im Dosisbereich zwischen 1000 bis 2000 *r* keine wesentlichen Differenzen nachweisen. Entgegen den mit der Hydrolysemethode gewonnenen Befunden war kein Austritt von markierter ATP aus den Erythrocyten nachzuweisen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Rees, E. D. u. *R. Resner* (Armed Forces Inst. of Pathol., Washington, D. C., USA). **Dissoziation eines Makroglobulins aus dem menschlichen Serum in saurem Puffer.** (Clin. Chim. Acta **4**, 272–275, 1959.)

Serum- und γ-Globulin eines an Makroglobulinerkrankten Patienten wurde in der Ultrazentrifuge untersucht. Dabei waren hohe Konzentrationen der Komponenten mit 12 S, 19 S und 28 S in Lösungen von Barbiturat-Puffer von $p_H = 8{,}6$ zu beobachten. In Acetatpuffer von $p_H = 4{,}2$ trat Dissoziation der Hauptmenge dieser schweren Komponenten in in eine 7 S-Komponente ein. Wurde der Acetatpuffer wieder durch Barbituratpuffer ersetzt, so bildeten sich die schweren Komponenten zurück. Dieser Befund verträgt sich mit der Annahme, daß anomale Makroglobuline Aggregate aus 7 S-γ-Globulin sind. Derjenige Anteil an der 19 S-Komponente, für den in saurem Puffer keine Dissoziation zu beobachten war, ist wahrscheinlich das γ-Globulin, das man auch im normalen Serum findet.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Remky, H. (Univ.-Augenklinik, München). **Zur Pathophysiologie der Blutkammerwasserschranke für Eiweißkörper.** (Graefes Arch. Ophthalmol. verein. Arch. Augenheilkde. **159**, 600–608, 1958.)

Bei Auswertung der Serum- und Kammerwasserpherogramme von Uveitiskranken ergab sich, daß die Höhe des Albumin-Serumspiegels (unter Voraussetzung einer Lockerung der Blutkammerwasserschranke) gegensinnig die Albuminverteilung Kammerwasser/Serum, gleichsinnig die γ- und β-Globulinverteilung reguliert. Albumin wird anscheinend wie Cl^- aktiv (etwa durch anomale Osmose) in die Vorderkammer transportiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Straub, W. u. *G. Krause* (Univ.-Augenklinik, Hamburg). **Cystein als Strahlenschutz am Kaninchenauge.** (Graefes Arch. Ophthalmol. Arch. Augenheilkunde **159**, 667–679, 1958.)

Durch subcutane Injektion (unter die Rückenhaut) einer dem Körpergewicht der Versuchstiere angepaßten Menge an 10%iger Cysteinlösung etwa zwei Stunden vor Bestrahlung mit Röntgenstrahlen (in 1 oder 2 Sitzungen mit insgesamt 1000 und 2000 *r*) konnte eine Schutzwirkung am Kaninchenauge erzielt werden, nicht dagegen, wenn die Cysteinverabreichung erst unmittelbar vor dem Strahlenangriff erfolgte. Der schützende Effekt des Cysteins bezieht sich auf die verschiedenen Erscheinungen (Kataraktentstehung und -reifung, Epilation, Conjunctivitis), nicht aber auf die Röntgenkeratitis. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Frieden, C. (Dept. of Biolog. Chem., Washington Univ. School of Med., Saint Louis, Mo., USA). **Der Einfluß der Ionisierung einer Gruppe des Substratmoleküls auf die kinetischen Parameter enzymatischer Reaktionen.** (J. Amer. Chem. Soc. **80**, 6519–6523, 1958.)

Für den Einsubstrat-Fall wurden Gleichungen abgeleitet, um den Einfluß der Ionisierung einer Gruppe des Substratmoleküls auf die Gesamtgeschwindigkeit einer enzymatischen Reaktion festzustellen. Diese Gleichungen werden unter Berücksichtigung der Änderungen der Maximalgeschwindigkeit und der *Michaelis*-Konstanten der Reaktion beschrieben. Es konnte gezeigt werden, daß es verschiedene unterscheidbare kinetische Fälle gibt, selbst wenn der Einfluß der Substrationisation durch Gruppen, die im enzymatisch aktiven Teil liegen, kompliziert wird. Diese Fälle können durch Auftragen der kinetischen Konstanten gegen den p_H-Wert für Hin- und Rückreaktion unterschieden werden. Aus den Daten können verschiedene Voraussagen gemacht werden.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Howe, C., G. Schiffman, A. E. Bezer u. *E. A. Kabat* (Dept. of Microbiol. and Neurol., Coll. of Physicians and Surgeons, Columbia Univ., und Neurol. Inst. Presbyt. Hosp. New York, N.Y., USA). **Immunochemische Untersuchungen an Blutgruppen. 20. Der Einfluß von Clostridium tertium-Enzymen auf die Substanzen der Blutgruppen A, B, und 0 (H) und den Typ XIV von Pneumokokken-Polysaccharid.** (J. Amer. Chem. Soc. **80**, 6656 bis 6661, 1958.)

Gereinigte Substanzen der Blutgruppen A, B und 0(H) und Pneumokokken-Polysaccharid vom Typ XIV (SXIV) wurden mit Enzympräparaten von zwei Stämmen von *Clostridium tertium*, nämlich *Iseki* und *McClung*, 1259, behandelt. Die spezifische Ausfällbarkeit von Blutgruppen A-Antigen durch menschliches Anti-A wurde von *Iseki*-Enzymen stark reduziert oder aufgehoben, während *McClung*-Enzym wirkungslos war. Die Aktivität der Blutgruppen B und 0(H) wurde von beiden Enzymstellen nicht beeinflußt. Die Reaktivität aller Blutgruppensubstanzen mit Pferde-Anti-SXIV wurde nahezu völlig zerstört.

Die Reaktionsfähigkeit solcher mit Enzymen behandelten Präparate konnte durch schwach saure Hydrolyse über das Anfangsniveau hinaus gesteigert werden. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

Schiffman, G., C. Howe u. *E. A. Kabat* (Dept. of Microbiol. and Neurol., Coll. of Physicians and Surgeons, Columbia Univ., und Neurol. Inst. Presbyt. Hosp. New York, N.Y., USA). **Immunochemische Untersuchungen an Blutgruppen. 21. Chromatographische Untersuchung der von den Substanzen der Blutgruppen A, B und 0 (H) und von Pneumokokken-Polysaccharid vom Typ XIV durch Clostridium tertium-Enzyme abgespaltenen Bestandteile.** (J. Amer. Chem. Soc. **80**, 6662–6670, 1958.)

Enzyme der *Iseki*- und *McClung* (1259)-Stämme von *Clostridium tertium* spalten von Blutgruppensubstanzen und von Pneumokokkenpolysaccharid 4 bzw. 12% dialysierbaren Materials ab. Die dialysierbaren Komponenten wurden chromatogra-

phisch fraktioniert und wenn möglich identifiziert. Mit Hilfe der abgespaltenen Mono- und Oligosaccharide und der durch die Enzyme verursachten Veränderungen wurde versucht, eine Beziehung zwischen Struktur und Spezifität herzuleiten. Die Art der durch die verschiedenen Enzyme abgespaltenen Komponenten, die identifiziert werden konnten, wird mitgeteilt. Aus der Spezifität der Enzyme wird gefolgert, daß die Fähigkeit der Blutgruppensubstanzen, mit Anti-SXIV zu reagieren, teilweise endständiger, nicht reduzierender β-verknüpfter Galactose zuzuschreiben ist, die wahrscheinlich an das Kohlenstoffatom 4 von N-Acetylglucosamin gebunden ist. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

3. Grenzflächenerscheinungen

a) Grenzflächenstrukturen

Tschoegl, N. W. (Bread Res. Inst. of Australia, North Sydney, New South Wales, Australien). **Elastizitätsmoduln in monomolekularen Schichten.** (J. Colloid Sci. **13**, 500–507, 1958.)

Die Arbeit bringt eine mathematische Behandlung der zweidimensionalen Elastizitätseigenschaften mit Anwendung auf die verschiedenen Meßmethoden. *H. Lange* (Düsseldorf)

b) Grenzflächenspannung und Adsorption

Harris, L. B. (Chem. Warfare Lab., USA). **Adsorption.** (Ind. Engg. Chem. **51**, 340–343, 1959.)

In einer kurzgefaßten Übersicht wird die Literatur der letzten Jahre über die Adsorption zusammengestellt. Sie umfaßt industrielle Trennverfahren, Gaschromatographie, Untersuchungen in flüssiger Phase und Herstellung der Adsorbentien. *W. Mark* (Frankfurt a. M.)

Klinkenberg, A. (N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij, Den Haag, Niederlande). **Isothermen für die selektive Adsorption binärer Flüssigkeitsgemische auf der Grundlage der Langmuir-Gleichungen.** (Recueil **78**, 83–90, 1959.)

Die Isothermen für eine selektive Adsorption aus einem binären Flüssigkeitsgemisch können dem sogenannten „U"-Typ oder dem „S"-Typ angehören. Diejenigen des „U"-Typs kann man in bestimmten Fällen durch Gleichungen der *Langmuir*schen Form durch zwei Parameter beschreiben, die in der relativen Adsorbierbarkeit der beiden Komponenten und im Volumen der adsorbierten Schicht bestehen, wobei das letztere beträchtlich geringer ist als das Porenvolumen der Teilchen des Adsorbens. Es wird gezeigt, wie man diese Parameter aus experimentellen Daten ableiten kann.
A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Nielsen, L. E., R. Wall u. G. Adams (Monsanto Chem. Comp., Plastics Div., Springfield, Mass. USA). **Koaleszenz von Flüssigkeitstropfen an Öl-Wasser-Grenzflächen.** (J. Colloid Sci. **13**, 441–458, 1958.)

An Grenzflächen zwischen je einer wäßrigen und einer öligen Phase wurde die Lebensdauer von Tröpfchen der einen oder der anderen Phase bis zur Koaleszenz gemessen. Dabei wurde auch der Einfluß von stabilisierenden Mitteln untersucht, und zwar von Carboxymethylzellulose, Gelatine, Saponin sowie verschiedenen wasserlöslichen künstlichen Hochpolymeren. Bei gekrümmten Grenzflächen ist die Lebensdauer eines Tropfens an der konkaven Seite größer als an der konvexen. Der Einfluß der Tropfengröße ist nicht einheitlich. Die Lebensdauer nimmt mit steigender Temperatur ab; sie steigt näherungsweise mit der Quadratwurzel der Stabilisatorkonzentration. Stabilisatoren, die bevorzugt im Wasser löslich sind, erhöhen im allgemeinen die Lebensdauer von Öltropfen stärker als die von Wassertropfen, während es bei den bevorzugt öllöslichen Stabilisatoren umgekehrt ist. Wenn beide Flüssigkeiten miteinander gesättigt sind, ist die Lebensdauer größer, als wenn das nicht der Fall ist. Hohe Grenzflächenviskosität trägt zu einer hohen Lebensdauer bei, ist aber nicht allein dafür maßgebend. Verallgemeinernd läßt sich feststellen, daß alle Einflüsse, welche Störungen an der Grenzfläche in molekularen Bereichen hervorrufen, die Lebensdauer herabsetzen, und daß ein Stabilisator seine beste Wirksamkeit unter solchen Bedingungen entfaltet, wo er an der Grenze seiner Löslichkeit ist.
H. Lange (Düsseldorf)

c) Elektrische Grenzflächenerscheinungen

Brodowsky, H. u. H. Strehlow (Max-Planck-Inst. f. Physikal. Chem., Göttingen). **Zur Struktur der elektrochemischen Doppelschicht.** (Z. Elektrochem. **63**, 262–269, 1959.)

Für die Theorie der diffusen Doppelschicht wird eine Erweiterung mitgeteilt, die den Einfluß des endlichen Ionenvolumens sowie der dielektrischen Sättigung in den starken Feldern der Doppelschicht berücksichtigt. Aus der zwischen Potentialdifferenz und Oberflächenladung bestehenden Beziehung, die hier abgeleitet wird, wurden Elektrodenkapazitäten berechnet und mit Messungen von *Grahame* verglichen. Wegen der *Helmholtz*schen Doppelschicht ist an Metallelektroden eine Entscheidung zwischen der hier abgeleiteten Beziehung und der ursprünglichen Näherungsgleichung von *Gouy* und *Chapman* nicht möglich. Anwendungsmöglichkeiten der abgeleiteten Gleichungen werden qualitativ diskutiert. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

4. Kolloide Systeme

a) Dispersionen

Draper, A. L. (Jersey Production Res. Co., USA.). **Kolloide und Oberflächeneigenschaften.** (Ind. Engg. Chem. **51**, 412–421, 1959.)

Kolloide und Oberflächeneigenschaften sind für viele Gebiete der Chemie und der Physik von Bedeutung. Die in den letzten drei Jahren auf verschiedenen Gebieten veröffentlichte Literatur wird tabellarisch nach einzelnen Hauptpunkten zusammengefaßt: 1. Typische Adsorptionssysteme. 2. Thermodynamische Adsorptionsdaten. 3. Adsorbens- und Adsorbateigenschaften. 4. Adsorption in flüssigen Systemen. 5. Untersuchungen an Gelen, Solen, Aerosolen, Emulsionen und Schäumen. 6. Mizellen, Makromoleküle, Membrane und Osmose. 7. Allgemeine kolloidale Systemeigenschaften. 8. Partikel, Pulver, kapillare und poröse Stoffe. 9. Dünne Filme und feste Oberflächen.
W. Mark (Frankfurt a. M.)

b) Emulsionen

Wang, R. H. u. I. G. Knudsen (Dept. of Chem. Engg., Oregon State Coll., Corvallis, Ore., USA). **Die Wärmeleitfähigkeit von flüssig-flüssig Emulsionen.** (Ind. Engg. Chem. **50**, 1667–1670, 1958.)

Durch Untersuchungen sollte die Wärmeleitfähigkeit von Flüssig-flüssig-Emulsionen untersucht werden, die aus Wasser und Petroleum, Wasser und Mineralöl sowie Wasser und Tetrachlorkohlenstoff bestanden. Die Wärmeleitfähigkeit der ersten zwei Typen kann mit guter Genauigkeit bestimmt werden, wenn man annimmt, daß die Emulsionen aus einheitlichen Flüssigkeitsfäden bestehen, die parallel zur Richtung des Wärmeflusses liegen. Die Wärmeleitfähigkeit von Wasser und Tetrachlorkohlenstoff-Emulsionen läßt sich durch die Annahme bestimmen, daß die Emulsionen Flüssigkeitsfäden bilden, die senkrecht zur Richtung der Wärmeleitfähigkeit liegen. Bei Emulsionen mit der gleichen Zusammensetzung wurde nahezu kein Unterschied in der Wärmeleitfähigkeit von Wasser-in-Öl oder Öl-in-Wasser Emulsionen beobachtet.

W. Mark (Frankfurt a. M.)

d) Assoziationskolloide

Miller, M. L. u. *J. K. Dixon* (Amer. Cyanamid Comp., Res. Div., Stamford, Conn., USA). **Leitfähigkeit von oberflächenaktiven Natrium-dialkylsulfobernsteinsäureestern.** (J. Colloid Sci. **13**, 411–417, 1958.)

Die Λ, $\sqrt{c}$-Kurven (Λ = Äquivalentleitfähigkeit, c = Konzentration) der wäßrigen Lösungen hochgereinigter Natriumdialkyl-sulfobernsteinsäureester zeigen nur für die Di-n-hexyl- und die Di-(2-äthylhexyl)-Verbindung einen scharfen Knick bei der kritischen Mizellbildungskonzentration c_k. Die Kurve für die *n*-Oktylverbindung weist ein flaches Maximum dicht oberhalb c_k auf, während die Kurven für die Di-n-butyl- und die Di-n-amyl-Verbindung keine Diskontinuitäten zeigten. Bei diesen beiden Verbindungen waren jedoch schwache Knicke in den $\varkappa$, c-Kurven ($\varkappa$ = spezifische Leitfähigkeit) zu erkennen, aus denen c_k ermittelt werden konnte. Die aus den Λ, $\sqrt{c}$- bzw. den $\varkappa$, c-Kurven erhaltenen c_k-Werte stimmen gut mit solchen überein, die aus Oberflächenspannungskurven erhalten wurden. Eine Ausnahme macht die Di-(2-äthylhexyl)-Verbindung, bei welcher der aus der Leitfähigkeit erhaltene Wert erheblich höher ist. Die wahrscheinlichen Gründe hierfür werden angedeutet.

H. Lange (Düsseldorf)

5. Makromolekulare Substanzen

a) Natürliche Makromoleküle (Proteine, Kohlehydrate, Nukleinsäuren, Kautschuk)

Schönenberger, M., R. Schmidtberger u. *H. E. Schultze* (Behringwerke, Marburg/Lahn). **Über das α_2-Makroglobulin.** (Z. Naturforschg. **13b**, 761–772, 1958.)

Eine Beschreibung von Darstellung und Eigenschaften des α_2-Makroglobulins, das ein Bestandteil des normalen menschlichen Serums ist, wird gegeben. Das Protein wird durch Ammoniumsulfat in praktisch homogener Form isoliert. Mit Hilfe der Elektrophorese, der Ultrazentrifugentechnik und einer neuen immunologischen Methode konnte die Reinheit der untersuchten Präparate nachgewiesen werden. Das aus Sedimentations- und Diffusionsuntersuchungen abgeleitete Molekulargewicht beträgt 820000–950000, das aus Lichtstreuungsmessungen ermittelte 920000–970000. Die Sedimentationskonstante hat im Mittel den Wert $S^0_{20,w} = 10 \cdot 10^{-13}$ cm^2 sec^{-1} dyn^{-1}, die Diffusionskonstante des reinsten Präparates $D^0_{20,w} = 2{,}4 \cdot 10^{-7}$ cm^2 sec^{-1}, die Viskositätszahl $[\eta] = 0{,}068$. Aus den Ergebnissen von Reibungs- und Achsenverhältnis des reinsten Präparates wird als Form des Proteins ein Rotationsellipsoid abgeleitet. In 5 m-Harnstofflösung findet eine reversible Dissoziation des α_2-Makroglobulins in zwei Komponenten statt.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Winter, S. S. u. *A. A. Loiselle* (Dept. of Chem., Northeastern Univ., Boston, Mass., USA). **Der Einfluß von Salzen auf das Platzen von Stärkekörnern.** (J. Colloid Sci. **13**, 576–582, 1958.)

Durch Viskositätsmessungen konnte gezeigt werden, daß Salze die Quellung und das Aufplatzen von Kartoffelstärkekörnern, die in Solform vorliegen, nicht merklich beeinflussen, obwohl sie auf die Ausbildung der hydratisierten Stärkemoleküle einen deutlichen Einfluß ausüben. Die Herabsetzung der Solviskosität in Anwesenheit von Salzen resultiert aus den Polyelektrolyteigenschaften der Kartoffelstärke. Weitere Untersuchungsergebnisse stützen diese aus den Messungen abgeleiteten Folgerungen. Zur Erklärung des Verhaltens der Kartoffelstärkesole braucht man keine Dehydratisierung der Stärkemoleküle zusätzlich zu ihrer Verknäuelung anzunehmen.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Winther, C. (Photochem. Lab., Techn. Univ. von Dänemark, Kopenhagen, Dänemark). **Der erste Schritt bei der Quellung der Gelatine durch Wasser. III.** (Acta Chem. Scand. **12**, 1634–1642, 1958.)

Es wird gezeigt, daß durch den Prozeß des Wässerns der photographischen Platte einige Prozent der Gelatine entfernt werden, bei mehrmaligem Wässern immer weniger, bis ein Grenzwert erreicht ist. Die lösliche Gelatine, die in der luftgetrockneten Gelatine vorhanden ist, liegt in Form einer Lösung von etwa 25 Teilen Gelatine in 100 Teilen Wasser vor. Mit Hilfe eines einfachen Modells der photographischen Platte ist es möglich, bei der zur Quellung der Gelatine erforderlichen Wassermenge drei Teile zu unterscheiden, die mit verschiedener Geschwindigkeit absorbiert werden. Für diese Erscheinungen wird eine Erklärung gegeben.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Winther, C. (Photochem. Lab., Techn. Univ. von Dänemark, Kopenhagen, Dänemark). **Der erste Schritt bei der Quellung der Gelatine durch Wasser. IV.** (Acta Chem. Scand. **12**, 1643–1651, 1958.)

Unter Heranziehung eines einfachen Modells für die Zusammensetzung der photographischen Schicht ist es möglich, das eigenartige Phänomen zu erklären, daß bei einer Nachbehandlung der Platte die obere Kante der Absorptionsbande in einigen Fällen mehr Silberbromid aufnimmt als die untere Kante. Auch eine Berechnung des Durchmessers der Gelatinemoleküle ist mit Hilfe des genannten Modells möglich.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Winther, C. (Photochem. Lab., Techn. Univ. von Dänemark, Kopenhagen, Dänemark). **Der erste Schritt bei der Quellung der Gelatine durch Wasser. V.** (Acta Chem. Scand. **12**, 1652–1656, 1958.)

Es wird ein Mechanismus für die Absorption und Adsorption von Silbernitrat in der belichteten Chrom-Gelatine-Schicht diskutiert. Der Quellungsfaktor ist der Menge des von der Schicht aufgenommenen Wassers nahezu proportional. Bei Kenntnis der momentan absorbierten Wassermenge und des Durchmessers der Gelatinemoleküle ist es möglich, den Quellungsfaktor zu berechnen, während man aus dem Wert für ungehärtete Gelatine und der Größe der Gelatinemoleküle die Dicke der Silberbromidschicht ermitteln kann. Aus den Untersuchungen ergeben sich einige wertvolle Hinweise für die Herstellung photographischer Platten.
A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Knight, C. A. u. *B. R. Woody* (Dept. of Biochem. and Virus Lab., Univ. of California, Berkeley, Cal., USA). **Der Phosphorgehalt des Tabakmosaikvirus.** (Arch. Biochem. Biophys. **78**, 460–467, 1958.)

Die Untersuchung von 19 verschiedenen Proben des Tabakmosaikvirus ergab einen durchschnittlichen Phosphorgehalt von 0,45%. 10 Nukleinsäurepräparate des Virus wiesen einen mittleren Phosphorgehalt von 8,3% auf, aus der Analyse von dreien dieser Präparate resultiert, daß sie etwa 5,2% Natrium enthalten. Aus diesen Angaben kann der Prozentgehalt an Nukleinsäure im TMV zu etwa 5,1% berechnet werden. Die Frage, ob der Nukleinsäuregehalt zu verschiedenen Zeiten nach der Infektion der Wirtpflanze verschiedene Werte zeigt, bedarf trotz bisheriger gegenteiliger Beantwortung weiterer Klärung.
A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Laurell, C. B. (Dept. of Clinical Chem., Malmö General Hosp., Malmö, Schweden). **Reinigung und Eigenschaften verschiedener Haptoglobine.** (Clin. Chim. Acta **4**, 79–81, 1959.)

Das kompakte Plasma ist als Quelle für die Isolierung von Haptoglobin ungeeignet, da solches Plasma eine Mischung verschiedener Haptoglobine, nämlich der Typen Hp 1,1, Hp 2,1 und Hp 2,2 enthält. Als geeignetes Material erwies sich die Ascites-Flüssigkeit von Patienten mit erhöhter Haptoglobinkonzentration im Serum. Es wird ein Schema vorgelegt, das die einfache Reinigung der verschiedenen Haptoglobine als Hämoglobin-Haptoglobin-Komplexe auf Grund der verschiedenen Löslichkeit von freien Haptoglobinen und Komplexen angibt. Fraktionierungsmethoden zur Isolierung der verschiedenen Haptoglobine in freier und stabiler Form wurden ebenfalls ausgearbeitet. Physikalisch-chemische Daten der einzelnen Haptoglobintypen und ihrer Hämoglobinkomplexe werden angegeben. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

Lee, W. u. *J. H. Turnbull* (Chem. Dept., The Univ., Edgebaston, Birmingham, Großbritannien). **Befreiung von Phenol aus Diphenylphosphoryl-Chymotrypsin.** (Biochim. Biophys. Acta **30**, 655, 1958.)

Die Befreiung von Phenol aus Chymotrypsinlösungen, die mit Diphenylphosphorchlorid inhibiert waren, wurde spektralphotometrisch untersucht. Während in Vergleichslösungen von Chymotrypsinogen kein Phenol nachgewiesen werden konnte, wurde in den Chymotrypsin-haltigen Lösungen etwa 1 Mol Phenol/Mol Enzym gefunden. Die proteolytische Aktivität des Chymotrypsins war durch die Anwesenheit des Diphenylphosphorchlorids völlig gehemmt. Aus den experimentellen Ergebnissen wird eine nähere Lokalisierung des einzigen im Enzym vorhandenen aktiven Zentrums vorgenommen. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

Noda, H. u. *K. Maruyama* (Inst. of Sci. and Technol. u. Biolog. Inst., Coll. of General Education Univ. Tokyo, Japan). **Wechselwirkung von Myosin B mit Adenosintriphopshat. Eine Untersuchung der Strömungsdoppelbrechung.** (Biochim. Biophys. Acta **30**, 598 608, 1958.)

Die Wechselwirkung von Myosin B oder natürlichem Actomyosin mit Adenosintriphosphat (ATP) wurde mit Hilfe der Strömungsdoppelbrechungsmethode untersucht. Trotz der Reinigung der Myosin B-Substanz wurde häufig ein anomales Verhalten des Extinktionswinkels in dem niedrigen Bereich des Geschwindigkeitsgradienten G bei Zusatz von ATP festgestellt. Die Rotationsdiffusionskonstante von Myosin B, für $G = 0$ extrapoliert, nimmt bei Zusatz von ATP von 0,7 bis 1,2 sec^{-1} zu. Die Molekülgröße in der Myosin B-Lösung ist polydispers. Der Bereich der Längenverteilung geht von 1 bis 3 μ, in Gegenwart von ATP von 0,7 bis 2,4 μ. Durch Verdünnung der Lösung bis zu 0,005% tritt keine Desaggregation des Myosin B ein. Die Doppelbrechung nimmt in dem untersuchten G-Bereich bei ATP-Zusatz stark ab. Die kleinste wirksame Konzentration von ATP ist $5 \cdot 10^{-5}$ m. Der Einfluß des ATP wird in der Diskussion als eine Auslösung der Dissoziation des Myosin B in Actin und Myosin charakterisiert.
A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Ramachandran, L. R. u. *K. Narita* (Virus Lab., Univ. of Calif., Berkeley, Calif., USA). **Reaktionen der Amid- und Carboxylgruppen von Tabakmosaikvirus-Protein.** (Biochim. Biophys. Acta **30**, 616 bis 624, 1958.)

Die Behandlung von TMV mit 3 m Hydroxylamin bei $p_H = 7{,}5$ führt zu einem Substitutionsprodukt, das 24 Hydroxylamingruppen enthält. Bruchstücke des Virus, die auf verschiedene Arten erhalten wurden, reagieren in einem viel kleineren Ausmaß mit Hydroxylamin. Die Behauptung, daß durch Hydroxylamin nur eine spezifische Peptidbindung gespalten würde, konnte nicht verifiziert werden.

Zur Bestimmung der Glutamin- und der Asparaginreste im TMV-Protein wurden zwei Möglichkeiten untersucht. Durch Veresterung der freien Carboxylgruppen und Reduktion des Proteinesters bleiben die Aminosäureamide intakt. Anschließende Hydrolyse des Proteinderivates und Bestimmung der beiden Dicarbonsäuren ergibt die Anzahl der ursprünglich vorhandenen Asparagin- und Glutaminsäurereste. Im TMV-Protein mit dem Molekulargewicht 18270 sind 21 Amidreste enthalten, von denen 12 ± 1 zur Asparagin- und 9 ± 1 zur Glutaminsäure gehören.

Die andere, auf der Hydrazinolysetechnik beruhende Bestimmungsmethode erwies sich als nicht sehr geeignet für die quantitative Ermittlung des Dicarbonsäuregehaltes, da mit zu großen Korrekturfaktoren gearbeitet werden muß.
A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Uehleke, H. (Deutsche Forschungsanst. f. Psychiatrie, Abt. f. Serologie u. Mikrobiol., München). **Neue Möglichkeiten zur Herstellung fluoreszenz-markierter Proteine.** (Z. Naturforschg. **13b**, 722–724. 1958.)

Eine Methodik für die einfache Herstellung fluoreszenz-markierter Proteine wird beschrieben. Dabei werden Fluoreszenzfarbstoffe mit Sulfogruppen über die jeweiligen Sulfochloride an die Proteine gebunden. Die günstigsten Arbeitsbedingungen wurden ermittelt und die markierten Proteine elektrophoretisch auf Reinheit geprüft. Die Fluoreszenzspektren der verwendeten Farbstoffe und einiger Konjugate wurden gemessen. Die verschiedenfarbige Proteinmarkierung ermöglicht eine erweiterte und verbesserte Anwendung auf diagnostischem, immunologischem und histochemischem Gebiet.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Kessel, M. (I. Med. Klinik der Freien Univ., Berlin). **Darstellung und Identifizierung trennbarer Organproteine auf Agar-Gel.** (Clin. Chim. Acta **4**, 142–148, 1959.)

Beschreibung einer Methode zur elektrophoretischen Auftrennung der Organproteine von Leber und Niere bei Kaninchen und Ratten auf Agar-Gel. Wegen der besonderen spezifischen Wanderungsverhältnisse in diesem Medium wird eine wesentlich bessere Fraktionierung als in anderen Medien erreicht. Acht besonders im Kathodenbereich gut voneinander abgesetzte Fraktionen ließen sich nachweisen. Ihre Identifizierung gelang durch Vergleich mit Fraktionen isolierter Reinproteine von bekannter Beweglichkeit. Die beschriebene Methode eignet sich für immunoelektrophoretische Analysen in verschiedenen Organen und für präparative Trennungen der Organproteine.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Mäsiar, P. (Biochemický ústav Lekárskej fakulty Univerzity Komenského v Košiciach, Tschechoslowakei). **Peptide der Cysteinsäure aus der basischen und neutralen Fraktion eines sauren teilweisen Hydrolysats von Pferdehämoglobin.** (Chemické Zvesti **12**, 451–457, 1958.)

Aus kristallinem Pferdehämoglobin wurde die Eiweißkomponente Globin isoliert und mittels Salzsäure partiell hydrolysiert. Aus der basischen und neutralen Fraktion des Partialhydrolysats wurden nach Oxydation mittels Perameisensäure Peptide der Cysteinsäure isoliert und deren Aminosäurenzusammensetzung ermittelt. Man fand, daß in der Umgebung der Cysteinsäure in beträchtlicher Menge Reste hochpolarer Aminodicarbonsäuren (Asparagin- und Glutaminsäure), basische Aminosäuren (Lysin, Histidin, Arginin) und Hydroxyaminosäuren (Serin, Threonin) anzutreffen sind. Die Frage der Zwischenkettenbindungen im Molekül des Hämoglobins wird diskutiert, ebenso die Möglichkeit der Beteiligung des Cysteins am aktiven Zentrum des Hämoglobins.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Mäsiar, P. (Biochemický ústav Lekárkej fakulty, Univerzity Komenského v Košiciach, Tschechoslowakei). **Hämoglobin. I. Zur Frage der Bindung der Aminosäuren am Carboxylende von Lysin und Arginin in der Polypeptidkette menschlichen und Pferdehämoglobins.** (Chemické Zvesti **12**, 713–721, 1958.)

Durch Trypsinhydrolyse wurde die Aminosäurensequenz am Carboxylende von Lysin und Arginin in der Polypeptidkette der Hämoglobine von Mensch und Pferd untersucht. mit Hilfe der DNP-Methode fand man, daß Arginin, Histidin, Lysin, Alanin, Glykokoll, Leucin, Phenylalanin, Prolin, Serin, Valin, Tyrosin und Asparaginsäure in beiden untersuchten Proteinen Peptidbindungen mit den Carboxylgruppen von Arginin und Lysin bilden. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Reichmann, M. E. (Chem. Div., Sci. Serv., Canada Dept. of Agriculture Res. Lab., Vancouver, B.C., Canada). **Kartoffel-X-Virus. II. Gewinnung und Eigenschaften des gereinigten, nicht-aggregierten Virus aus Tabak.** (Canad. J. Chem. **37**, 4–10, 1959.)

Wurde mit Kartoffel-X-Virus infizierter Tabaksaft gegen 0,05-m- und anschließend gegen 0,005-m-Natriumzitratlösungen dialysiert, so war durch Ultrazentrifugierung keine Aggregierung des Virus zu beobachten. Zum Vergleich der Viruspräparate, die man durch Ultrazentrifugierung von unbehandeltem Saft, und von solchem, der der Einwirkung verschiedener Puffer ausgesetzt war, erhielt, wurden Strömungsdoppelbrechungsmessungen durchgeführt. Lediglich durch Versen und Zitrat konnte Aggregation verhindert werden. Im p_H-Bereich zwischen 5,7 und 7,3 war der p_H-Einfluß sehr schwach. Die möglichen Ursachen dieser Erscheinung werden diskutiert. Stickstoff- und Phosphorgehalt, sowie die Sedimentationskonstante werden für das gereinigte, nicht-aggregierte Virus angegeben. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Reichmann, M. E. (Chem. Div., Sci. Serv., Canada Dept. of Agricult. Res. Lab., Vancouver, B.C., Canada). **Kartoffel-X-Virus. III. Lichtstreuungsuntersuchungen.** (Canad. J. Chem. **37**, 384 bis 388, 1955.)

An Lösungen eines nicht-aggregierten Präparates von Kartoffel-X-Virus wurden Lichtstreuungsuntersuchungen durchgeführt. Die experimentellen Daten sprechen für das Vorliegen eines zylindrischen Teilchens von 5400 Å Länge, das ein Molekulargewicht von 35×10^6 besitzt. Durch Messungen der Winkelabhängigkeit wurde der Gewichtsdurchschnitt der Länge zu 4700 Å bestimmt. Dieser im Vergleich zu den Ergebnissen elektronenmikroskopischer Aufnahmen geringe Längenwert wird auf die Tendenz zur Seite-an-Seite-Aggregation zurückgeführt. Daß solche Aggregation jedoch nur in unbedeutendem Umfange auftreten kann, wird durch direkte Bestimmung des Gewichtsdurchschnittswertes für den Durchmesser demonstriert: der erhaltene Wert von 109 Å liegt nämlich nur um 9% höher als der in der Literatur bekannte Zahlendurchschnittswert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Veliký, I. u. *A. Kossaczka* (Katedra technickej mikrobiológie a biochémie Slovenskej vysokej školy technickej v Bratislave, Tschechoslowakei). **Beitrag zur Art der hydrolytischen Spaltung von Federeiweiß.** (Chemické Zvesti **12**, 445–450, 1958.)

Die Art der hydrolytischen Spaltung von Hühnerfedereiweiß durch Einwirkung von Mineralsäuren und Hydroxyden wurde untersucht. Dabei zeigten sich einige Nachteile der alkalischen Hydrolyse gegenüber der sauren, die in der Hauptsache in der zerstörenden Wirkung der Hydroxyde auf Eiweißstoffe beruhen; diese waren durch die Erniedrigung der Menge des Aminostickstoffs festzustellen. Der ungünstige Verlauf der alkalischen Hydrolyse kam auch im qualitativen und quantitativen Vorhandensein von Aminosäuren im Endprodukt zum Ausdruck. In den Hydrolysaten konnten chromatographisch 19 Aminosäuren identifiziert werden. die Natur von 2 weiteren, durch

Ninhydrin nachgewiesenen Aminosäuren konnte nicht geklärt werden.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Yin, T. P. u. *R. K. Brown* (Dept. of Chem., Univ. of Alberta, Edmonton, Alberta, Canada). **Reaktionsvermögen von Zellulose. III. Nitrierung von Baumwolle, die abwechselnd bei verschiedenen Temperaturen mit Wasser benetzt und getrocknet wurde, sowie die wahrscheinliche Verteilung der Nitratgruppen.** (Canad. J. Chem. **37**, 444–453, 1959.)

Bei 0° und 25° befeuchtete Baumwollflocken, die jeweils anschließend getrocknet wurden, zeigen sich mit zunehmender Anzahl der Einweich-Trocknungs-Zyklen leichter der Nitrierung zugänglich. Bei solchen Flocken, die bei 50°, 75° oder 100° benetzt wurden, ergaben sich umgekehrte Verhältnisse. Die Ergebnisse der Pb-Tetraacetat-Oxydationsanalyse der Nitrate sprechen dafür, daß die festzustellenden Änderungen im Reaktionsvermögen als Folge der wiederholten Benetzungs-Trocknungs-Behandlungen in der Hauptsache auf stärkere Veränderungen in der Angreifbarkeit der primären als der sekundären Hydroxylgruppen zurückgehen. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

King, T. P. u. *L. C. Craig* (Rockefeller Inst. for Med. Res., New York, N.Y., USA). **Gegenstromverteilungsuntersuchungen mit Ribonuklease und Lysozym.** (J. Amer. Chem. Soc. **80**, 3366–3370, 1958.)

Es wurde nach geeigneten Systemen zur Fraktionierung von Ribonuklease, Lysozym und Chymotrypsinogen durch Gegenstromverteilung gesucht. Versuche unter Verwendung von Perfluorobuttersäure zur Förderung der Verteilung in Systemen aus wäßriger Essigsäurelösung und sek. Butanol erbrachten keine befriedigenden Ergebnisse, zumal die Rückgewinnung der Proteine aus den Komplexen mit Perfluorobuttersäure Schwierigkeiten bereitet. Die Ausnützung des Aussalzeffektes im System Alkohol-Wasser-Ammoniumsulfat (Gewichtsverhältnisse 25,9:57,6:16,5) ergab für Ribonuklease einen Verteilungskoeffizienten von 0,8. Man fand über die chromatographische Analyse der Gegenstromverteilungsfraktionen für das verwendete Ribonukleasepräparat neben der zu 72% vorhandenen Haupt- noch sechs weitere Komponenten. Auch mit Lysozym verlief die Fraktionierung mit diesem System erfolgreich ebenfalls ohne Eintritt von Denaturierung. Die Möglichkeiten zur Steigerung der Selektivität, wie auch zur Reduzierung der Anzahl der Zyklen und die damit in Kauf zu nehmenden Nachteile werden diskutiert, über teilweise erfolgreiche Fraktionierungsversuche für Chymotrypsinogen und Serumalbumin wird kurz berichtet. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Harrap, B. S. u. *E. F. Woods* (Biochem. Unit., Wool Textile Res. Labs., C.S.I.R.O., Melbourne, Australien). **Lösliche Wollproteine. I. Lichtstreuung und Viskosität in wäßrigen Lösungen.** (Austral. J. Chem. **2**, 581–591, 1958.)

S-Carboxymethylkeratin 2 (SCMK 2) und α-Keratose, zwei aus Wolle isolierte Proteine, wurden durch Bestimmung von Stickstoffgehalt, UV-Absorption, Brechungsindex-Inkrement, Lichtstreuung und Viskositätszahl charakterisiert. Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften der verschiedenen Proben werden auf verschiedene Aggregationsgrade als Folge der Isolierung zurückgeführt. Die Werte für die relative Viskosität sanken mit der Zeit, wobei gleichzeitig ein Trübungsanstieg zu beobachten war, der auf Aggregation hindeutet. Durch Erwärmung der Lösungen trat eine Beschleunigung des Viskositätsabfalls ein, während die Trübung zunahm. Aus den Lichtstreuungsmessungen ergibt sich, daß bei der Verdünnung Dissoziation eintritt, was in einigen Fällen auch durch Viskositätsmessungen nachzuweisen war. Das einige Millionen betragende Molekulargewicht von SCMK 2 bei $p_H = 6{,}7$ konnte durch Entfernung der großen Aggregate durch Abzentrifugieren auf weniger als 1 Million reduziert werden, wobei Dissymmetrie und Viskositätszahl zunahmen. In alkalischen Puffern trat bei $p_H = 10{,}5$ weitere Dissoziation der Proteine ein, wobei sich Molekulargewichte der Größenordnung von 450000 einstellten. α-Keratose verhielt sich ähnlich wie SCMK 2. Bei Messungen an ACMK 2 in Gegenwart von Natriumdodecylsulfat fand man Komplexe zwischen Detergens und Protein mit einem Molekulargewicht von 142000, entsprechend 95000 für das Protein, mit Dissymmetriewerten von nahezu 1 und einer Viskositätszahl von 0.115. In 10-*m* Essigsäure-, 8-*m*-Harnstoff- und 6-*m*-Guanidinhydrochloridlösungen betrugen die scheinbaren Molekulargewichte 95000, bzw. 140000 und 210000, doch bedeuten diese Werte nur obere Grenzen, da in solchen Dreikomponentensystemen wahrscheinlich selektive Solvatation der Lösungsmittelkomponente auftritt. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Harrap, B. S. u. *E. F. Woods* (Biochem. Unit, Wool Textile Res. Labs., C.S.I.R.O., Melbourne, Australien). **Lösliche Wollproteine. II. Lichtstreuung und Viskosität in Ameisensäure- und Dichloressigsäure-Lösungen.** (Austral. J. Chem. **2**, 592 bis 606, 1958.)

Das Lichtstreuungs- und Viskositätsverhalten von S-Carboxymethylkeratin 2 (SCMK 2) und α-Keratose wurde in Lösungen in Ameisensäure und Dichloressigsäure untersucht. Bei 25° ergab sich in den Ameisensäurelösungen von SCMK 2 und α-Keratose eine ziemlich starke zeitliche Abnahme der Viskosität innerhalb von vier Wochen. Diesem Effekt liefen keine Änderungen in der Lichtstreuung parallel, auch ergaben sich keine schlüssigen Hinweise auf die Hydrolyse von Peptidbindungen. In Dichloressigsäure waren die Zeiteffekte dagegen gering. SCMK 2, dagegen nicht α-Keratose, verhielt sich in Ameisensäure als Polyelektrolyt, und seine Viskositätszahl stieg bei geringen Konzentrationen an; letzterer Effekt konnte durch Salzzusatz ausgeschaltet werden. Der Einfluß der Salzkonzentration auf den Kurvenverlauf der Lichtstreuungsdiagramme war im Falle der Ameisensäurelösungen von SCMK 2 typisch wie für den Fall stark geladener Proteine in wäßriger Lösung. Bei Lösungen von α-Keratose in Ameisensäure, sowie solchen von beiden Proteinen in Dichloressigsäure traten diese Effekte bei geringen Ionenstärken nicht auf. Durch diese beiden verwendeten Lösungsmittel konnte nicht im gleichen Ausmaße wie durch 8-m-Harnstoff-, 10-m-Essigsäure- oder Natriumdodecylsulfat-Lösungen Desaggregierung der Wollproteine erreicht werden. Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften der verschiedenen Präparate in den beiden nichtwäßrigen Säuren werden auf differierende Aggregationsgrade zurückgeführt.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Heremans, J. F., M. T. Heremans u. *H. E. Schultze* (Med. Dept., Univ. Clinic St. Pierre, Louvain, Belgien, u. *Behringwerke*, Marburg/L.). **Isolierung und Beschreibung einiger Eigenschaften des β_{2A}-Globulins des menschlichen Serums.** (Clin. Chim. Acta **4**, 96–102, 1959.)

Durch die Kombinierung von Zinksulfat- und Ammoniumsulfat-Fällungen mit präparativer Elektrophorese in Stärke konnte β_{2A}-Globulin aus dem normalen menschlichen Blut isoliert werden. Durch immunoelektrophoretische Teste konnte gezeigt werden, daß das Präparat mit nativem β_{2A}-Serumprotein identisch ist. Seine Sedimentationskonstante wurde zu $S_{20} = 7$ bestimmt, was dem Werte für γ-Globulin entspricht. Jedoch ergab sich hier ein höherer Kohlenhydratgehalt als im Falle des γ-Globulins; das neue Protein wird deshalb unter die Glycoproteine eingereiht. Immunologisch verhält es sich ziemlich analog wie γ-Globulin.

E. Uhlein (Frankfurt a. M.)

Bixler, R. L. u. *C. Niemann* (Gates and Crellin Labs. of Chem., California Inst. of Technol., Pasadena, Cal., USA). **Oberflächeneffekte bei mit α-Chymotrypsin katalysierten Hydrolysen.** (J. Amer. Chem. Soc. **81**, 1412–1417, 1959.)

α-Chymotrypsin kann an der Oberfläche von gewöhnlichem Glas adsorbiert werden. Es ist daher zweckmäßig, nur Stammlösungen bis zu einer Verdünnung von 10^{-5} M zu verwenden. In Reaktionssystemem mit einer Enzymkonzentration von 10^{-6} M oder weniger kann dieser Wandeffekt stark ins Gewicht fallen. Durch kinetische Daten von mit α-Chymotrypsin katalysierten Hydrolysen von acetylierten Aminosäuren werden diese Folgerungen bestätigt. *W. Mark* (Frankfurt a. M.)

Gellert, M. F., P. H. v. Hippel, K. H. Schachman u. *M. F. Morales* (Div. of Physik. Biochem., Naval. Med. Res. Inst., Bethesda, and Virus Lab., Univ. of California, Berkeley, Cal., USA). **Untersuchungen an den Kontraktionsproteinen des Muskels. 1. Die Wechselwirkungen zwischen ATP und Myosin B.** (J. Amer. Chem. Soc. **81**, 1384–1393, 1959.)

Myosin B, aus dem Rückenmuskel von Kaninchen extrahiert, wurde vor und nach der Zugabe von ATP oder PP untersucht. Die Ergebnisse der Streulichtuntersuchungen zeigen, daß sich der Gewichtsmittelwert des Molekulargewichtes von 5- und 24-stündigen Extrakten von Myosin B durch Zugabe von ATP im wesentlichen nicht ändert, der Trägheitsradius der streuenden Partikel jedoch beachtlich zunimmt. Sedimentationsversuche in der Ultrazentrifuge (unter Verwendung einer Schlieren- und Absorptionsoptik) an 5-stündig extrahiertem Myosin B ergaben als Bestandteile 35% schwere Komponenten und 65% freies Myosin. Bei Zugabe von ATP oder PP werden 29% des schweren Materials zu leichteren Komponenten depolymerisiert, die wahrscheinlich aus Myosin bestehen. Durch diese Behandlung sinkt der Gesamtgehalt der schweren Komponente auf 25% ab. Myosin B, das 24 Stunden lang extrahiert wurde, zeigt in der Ultrazentrifuge die charakteristische Spitze von Myosin erst bei Zugabe von ATP. Die Ergebnisse der Sedimentation und Lichtstreuung zeigen, daß Myosin B einen großen Anteil schwerer Partikel besitzt, deren Molekulargewichte über ein breites Gebiet verteilt liegen. Von diesen depolymerisieren die kleineren bei Zugabe von ATP, während die größeren bei konstantem Molekulargewicht nur anschwellen. *W. Mark* (Frankfurt a. M.)

v. Hippel, P. H., M. F. Gellert u. *M. F. Morales* (Div. of Physical Biochem., Naval Med. Res. Inst., Bethesda, Md., USA). **Untersuchungen an den Kontraktionsproteinen des Muskels. 2. Polymerisationsreaktionen in dem Myosin B System.** (J. Amer. Chem. Soc. **81**, 1393–1400, 1959.)

Bei der Verdünnung von konzentrierten Myosin B-Lösungen setzt plötzlich ein Abfall des Streulichtes ein. Das Streulicht nimmt dabei innerhalb von 24 Stunden allmählich ab und nähert sich demselben Wert, der bei ATP-Zugabe sofort erreicht wird. Lichtstreuungsversuche zeigen, daß bei dem Verdünnungseffekt das mittlere Molekulargewicht abnimmt. Die Ursache liegt in einer langsamen Depolymerisation der Partikel. Die Einstellgeschwindigkeit des Gleichgewichtes ist eine Funktion der Proteinkonzentration und der Temperatur. Bei Zunahme des p_H-Wertes wird die Depolymerisation beschleunigt. Durch Zugabe von Anionen, z. B. Phosphat, kann dieser p_H-Einfluß teilweise unterdrückt werden. Ein durch ATP-Zugabe verursachter „Schwellungseffekt" wird in verdünnten Lösungen untersucht. Streulichtmessungen ergeben qualitativ einen Unterschied vom reinen Verdünnungseffekt. Sedimentationsversuche zeigen die Reversibilität der durch ATP-Zugabe veranlaßten Depolymerisation, sobald das ATP durch Dialyse entfernt wird. Durch Zentrifugieren bei hoher g-Zahl verliert das System die Fähigkeit zur Reaggregation. Dabei wird eine Komponente entfernt, die vermutlich aus Aktin besteht. *W. Mark* (Frankfurt a. M.)

Stracher, A. u. *R. R. Becker* (Dept. of Chem., Columbia Univ., New York, N. Y., USA). **Polyvalylproteine.** (J. Amer. Chem. Soc. **81**, 1432–1435, 1959.)

Von verschiedenen Proteinen (Chymotrypsin, Lysozym und Insulin) wurden die N-Carboxy-DL-Valin-Anhydrid-Derivate hergestellt. Die Anzahl der bei den Proteinen neu entstandenen Valinreste und die Anzahl der durch das Anhydrid acetylierten Seitengruppen wurden mit der DNP-Methode untersucht. Die Derivate zeigten große Beständigkeit gegen saure Hydrolyse. Die bei der Hydrolyse isolierten Peptide geben Aufschluß über die Reaktionsfähigkeit der Aminosäuren mit dem zugefügten Valin. Die Totalhydrolyse ergab, daß in allen Fällen die Anzahl der gefundenen Mole DNP-Valin in den DNP-Poly-DL-Valyl-Proteinen entweder gleich oder nur geringfügig kleiner war als die Anzahl der acetylierten Aminogruppen. Die Aktivität des Chymotrypsin-Derivates betrug etwa 60% der des nativen Enzyms.

W. Mark (Frankfurt a. M.)

6. Experimentelle Methodik

a) Methoden und Geräte

Rowland, R. A., E. J. Weiss u. *D. R. Lewis* (Shell Development Comp., Houston, Tex., u. Univ. of Texas, Austin, Tex., USA). **Röntgenapparat für Pulveraufnahmen bei fortschreitender Erhitzung.** (J. Amer. Ceram. Soc. **42**, 133–138, 1959.)

Es wird eine Röntgenapparatur beschrieben, die es gestattet, mittels eines Programmreglers Pulveraufnahmen bei fortschreitender Erhitzung zwischen Raumtemperatur und 1000° durchzuführen, wobei die Erhitzung beliebig unterbrochen werden kann. Die Apparatur ist verwendbar für keramische Massen, Metalle, organische Verbindungen usw.

Mit dieser Apparatur wird die Entwässerung von Vermiculit und Na-, Ca- und Mg-Montmorillonit durchgeführt. Ca- und Mg-Montmorillonit (Mt) besitzen zwei Wasserschichten, von denen die eine unterhalb, die andere oberhalb 100° entweicht. Sie verhalten sich damit ähnlich wie Vermiculit. Mg-Mt vermag jedoch seine zweite Wasserschicht länger zurückzuhalten als Ca-Mt. Ähnlich verhält sich die Abgabe von Glykol aus glykolisiertem Mt und Vermiculit. Na-Mt hat nur eine Wasserschicht und verliert diese bereits unterhalb 60°. Dagegen besitzt glykolisierter Na-Mt zwei Glykolschichten, die bei verschiedenen Temperaturen (etwa 60° und 100°) abgegeben werden. Beim Übergang des Zweischicht-Glykol-Komplexes in den Einschicht-Glykol-Komplex entstehen Mischungen beider. Die Netzebenenabstände der verschiedenen Hydrate und Glykolate werden angegeben.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Flood, J. E. jr. (Du Pont's Engg. Division, Wilmington, Del., USA). **Zentrifugieren.** (Ind. Engg. Chem. **51**, 344–345, 1959.)

Verschiedene neue Anwendungen des Zentrifugierens werden angeführt. Außerdem wird über den zunehmenden Gebrauch von Hydrocyclonen in chemischen und kernchemischen Prozessen berichtet. *W. Mark* (Frankfurt a. M.)

Rushton, I. H. (Rochester, N. Y., USA). **Mischen.** (Ind. Engg. Chem. **51**, 392–394, 1959.)

In einer kurzen Zusammenstellung werden die im Jahre 1958 veröffentlichten Berichte über Mischungen mitgeteilt. Sie umfassen die Systeme: Gasförmig-flüssig, flüssig-flüssig, fest-flüssig und das Mischen von hochviskosem Material.

W. Mark (Frankfurt a. M.)

b) Analyse

Armfield, W. (Manchester, Großbritannien). **Die quantitative Analyse binärer Tricel (Zellulosetriacetat) enthaltender Fasermischungen.** (J. Text. Inst. Proc. **50**, P 51–P 55, 1959.)

Zellulosetriacetatfasern kann man durch Extraktion mittels 70 Vol.-%igen Acetons von beigemischten Zellulosezweieinhalbacetatfasern befreien; liegt dagegen Triacetatfaser in Mischung mit Wolle, Baumwolle, Nylon, Polyesterfaser, Acrylnitrilfaser, Viskosefaser oder Faser aus regeneriertem Protein vor, so trennt man, indem man die Triacetatfaser in Methylenchlorid auflöst. Liegt Triacetat in Mischung mit Polyesterfaser vor, so kann man die Triacetatfaser auch durch Auflösen in 75%iger Schwefelsäure entfernen. Handelt es sich um Mischungen von Triacetat mit Nylon, Orlon oder Fibrolane BX, so kann auch die Stickstoffbestimmung zur Analyse benutzt werden; bei Mischungen von Triacetatfasern mit Baumwolle oder Zellwollfasern ist auch eine Trennung auf Grund der verschiedenen Dichten möglich.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Korthum, K. u. *M. Asbrand* (Aachen). **Quantitative Analysen von Filzen mit Beimengungen von Zellulose und Casein.** (Melliand Textilber. **40**, 193 bis 196, 1959.)

Bei Gemischen aus Wolle und Caseinfasern gestatten die auf Lösung der Wolle beruhenden Verfahren keine quantitative Trennung, wohl aber gelingt die Abtrennung des Caseins mittels Trypsin. Um in einem Gemisch von Wolle, Zellwolle und Casein letzteres vollkommen in Lösung zu bringen, muß sich an die gebräuchliche Abkochung mit 2%iger Kalilauge eine Nachbehandlung mit Hypochlorit-Lösung mit 50 g/l Aktivchlor anschließen. An zahlreichen Beispielen werden die erreichbaren Genauigkeiten demonstriert. Schwierigkeiten treten bei stärker säuregeschädigten Preßfilzen auf. Wenn der Cystingehalt der verwendeten Wolle bzw. der Haare bekannt ist, kann man den Anteil der genannten Faserarten über die Cystinbestimmung ermitteln. *A. Sippel* (Freiburg i. Br.)

Podmore, D. A. (Dept. of Chem. Pathol., Royal Infirmary, Cheffield, Großbritannien). **Turbidimetrische Schnellmethoden zur Bestimmung von Plasma-Fibrinogen.** (Clin. Chim. Acta **4**, 242–245, 1959.)

Vier verschiedene Schnellmethoden zur turbidimetrischen Schnellbestimmung von Plasma-Fibrinogen wurden mit der Standard-*Kjeldahl*-Methode verglichen. Aus dem Ergebnis schließt man, daß die turbidimetrischen Methoden genügend genau sind und zuverlässig, um sie für den Einsatz bei Notfällen und für Routineuntersuchungen zu empfehlen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Fels, G. u. *R. Veatch* (Veterane Administr. Hosp., Hines, Ill., USA). **Mikrobestimmung von Ammonium- und Protein-Stickstoff.** (Anal. Chem. **31**, 451–452, 1959.)

Beschreibung eines kolorimetrischen Verfahrens zur Mikrobestimmung von Protein-Stickstoff. Nach entsprechender Aufarbeitung des Materials wird die Farbe mit Ninhydrin und Zitratpuffer entwickelt. Die Intensität wird bei 570 mμ gemessen. Diese Methode ist empfindlicher als die von *Kjeldahl.* *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Reichherzer, R. (Kunststoffinstitut Wien, Österreich). **Die chemische Untersuchung von wäßrigen Lösungen makromolekularer Stoffe.** (Mitt. chem. Forsch.-Inst. Wirtsch. Österr. **11**, 141–146, 1957.)

Zusammenstellung charakteristischer Reaktionen makromolekularer Stoffe (Gelatine, Albumin, Casein, wasserlösliche Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodukte, Stärke, Dextrin, Methylzellulose, Natriumsalz der Carboxymethylzellulose, Alginsäure, Pektin, Traganth, Polyvinylalkohol, Polyvinylmethyläther) sowie Beschreibung eines systematischen Trennungsganges zu ihrer Auffindung zum Zwecke der Analyse der wasserlöslichen Bestandteile wäßriger Kunststoffdispersionen, wie sie für Anstrich- und Imprägnierungszwecke Verwendung finden. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Yeoman, W. B. (Frenchay Hosp., Bristol, Großbritannien). **Albuminspur bei der Protein-Papierelektrophorese.** (Clin. Chim. Acta **4**, 246–251, 1959.)

Unter einer Reihe experimenteller Bedingungen wurde die Entwicklung der Albuminspur in der Protein-Papierelektrophorese betrachtet. Eine Näherungsmethode zur Abschätzung des Albumingehaltes wurde entwickelt, die sich unabhängig von den Bedingungen der Elektrophorese anwenden läßt. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Schramm, G. u. *P. D. Aines* (The Procter and Gamble Co. und the Buckeye Cellulose Corp., Cincinnati, O., USA). **Kolorimetrische Bestimmung der Ureaseaktivität in Sojabohnenmehl.** (J. Amer. Oil. Chem. **36**, 1–3, 1959.)

Eine Methode für die quantitative Bestimmung der Ureaseaktivität in Sojabohnenmehlsorten wird beschrieben. Der Vorgang beruht darauf, daß die Mehlprobe mit einer bestimmten Menge Harnstoff versetzt wird und der nach der Reaktion noch vorhandene Harnstoff mit *p*-Dimethylaminobenzaldehyd kolorimetrisch bestimmt wird. Die Ureaseaktivität entspricht der Menge des unter spezifischen Bedingungen zersetzten Harnstoffs. Die Methode ist genau und spezifisch für Urease. Sie läßt sich gut reproduzieren und ist, besonders bei geringer Ureaseaktivität, sehr empfindlich.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Bolleter, W. T. (Monsanto Chemical Co., Texas City, Tex., USA). **Photometrische Bestimmung von Aluminium und Titan in Polyäthylen.** (Anal. Chem. **31**, 201–203, 1959.)

Der Aluminium- und Titangehalt von Polyäthylen wird auf kolorimetrischem Wege bestimmt. Aluminium wird als Aluminium-8-Chinolinat mit Trichloräthylen extrahiert und die Farbintensität bei 390 mμ bestimmt. Titan wird durch Reaktion mit Chromotropsäure bestimmt und die Extinktion des Komplexes bei 420 mμ ermittelt. Andere Metallionen stören nicht, solange sie in kleiner Konzentration vorliegen.

W. Mark (Frankfurt a. M.)

Tobolsky, A. V., A. Eisenberg u. *K. F. Driscoll* (Princeton Univ., Princeton, N. J., USA). **Spektralphotometrische Bestimmung von Styrol in einem Styrol-Methyl-Methacrylat-Copolymeren.** (Anal. Chem. **31**, 203–204, 1959.)

Zur Bestimmung des Styrolgehaltes in einem Copolymeren aus Styrol und Methyl-Methacrylat wurde eine spektralphotometrische Methode entwickelt. Styrol absorbiert bei 269 mμ, während Copolymere in diesem Gebiet nicht absorbieren.

W. Mark (Frankfurt a. M.)

7. Kunststoffe und Kautschuk

a) Polyplaste

Brown, L. H., D. D. Watson u. *K. J. Siegfried* (John Stuart Res. Labs., The Quaker Oats Co., Barrington, Ill., USA). **Furfurylierte Novolak-Harze.** (Ind. Engg. Chem. **50**, 1675–1676, 1958.)

Die Reaktion von Furfurylalkohol mit Novolak wurde untersucht, um mahlbare Lacke, die ohne Säuren gehärtet werden können, zu chemisch widerstandsfähigen Produkten umzuarbeiten. Die optimalen Reaktionsbedingungen wurden ermittelt und mehrere Anwendungsbeispiele erörtert. Chemisch resistente Leinwandschichten wurden hergestellt. Gegossene Stangen zeigten eine Stärke, die mit der der typischen Formaldehydharze vergleichbar ist. Bei kurzzeitigen Testen zeigten die Überzüge eine gute Resistenz gegen 95%ige Schwefelsäure und wäßriges Natriumhydroxyd. Die chemische Widerstandsfähigkeit und ihre gute Härtbarkeit machen sie für viele industrielle Zwecke brauchbar. *W. Mark* (Frankfurt a. M.)

b) Elastomere

Fischer, W. F., R. F. Neu u. *R. L. Zapp* (Enjay Labs., Linden, N.Y., USA). **Verbesserte Beschleuniger für Butylkautschuk. Höhermolekulare Alkyl- oder Arylsalze der Dithiocarbaminsäure.** (Ind. Engg. Chem. **31**, 205–208, 1959.)

Bei der praktischen Untersuchung von Gemischen wurde festgestellt, daß Artikel von im offenen Dampf vulkanisiertem Butylkautschuk nicht die gleiche Resistenz wie unter Druck vulkanisierte Stoffe besitzen. Der Einfluß des Wasserdampfes auf den Härtegrad der Kautschukoberfläche wurde untersucht. Eine Hypothese wurde aufgestellt, die auf der Hydrolyse der Schwefelbeschleuniger basiert. Um der Einwirkung der Feuchtigkeit entgegenzuwirken, wurden Beschleuniger verwendet, die durch Anlagern einer hochmolekularen Aryl- oder Alkylgruppe an einen dithiocarbaminsauren Rest entstehen. Die Oberflächenhärtung von Butylkautschuk wird durch Beschleuniger verstärkt, wenn dieser im offenen Dampf vulkanisiert wurde. Die in Dampf vulkanisierten Butylstoffe zeigten eine größere Beständigkeit gegenüber Ozon, sobald man Beschleuniger mit höherem Molekulargewicht zusetzte. Damit wird die verbesserte Vulkanisation der Oberfläche bestätigt. *W. Mark* (Frankfurt a. M.)

Gruber, E. E. u. *C. C. Keplinger* (Central Labs., The General Tire & Rubber Co., Akron 9, O., USA). **Härten von Polyurethan-Elastomeren mit Peroxyden.** (Ing. Engg. Chem. **51**, 151–154, 1959.)

Beim Polyurethan, das einen Überschuß an Isocyanat zum Härten enthält, nimmt die Viskosität bei der Lagerung sogar bei Zimmertemperatur zu. Diese Eigenschaft der frühzeitigen Kettenverknüpfung vermehrt die Schwierigkeiten während des Fabrikationsprozesses. Ausgezeichnet gehärtete Polyurethane wurden durch die Verwendung von Peroxyden erhalten. Alkylperoxyde zeigten gute Wirkung bei verschiedenen Gummiarten. Alkylperoxyde und Peroxydester härteten Gummi, wurden aber durch Ruß inaktiviert. Ein Polyurethan – vom Äthylen-Propylen-Adipinsäureester abgeleitet – und Methylen-Diphenyl-Diisocyanat wurden vernetzt, wobei man die Peroxydmenge und die Rußkonzentration variierte. Bei diesen Prozessen traten keine Schwierigkeiten auf. Die physikalischen Eigenschaften der so vulkanisierten Stoffe sind denen ähnlich, die durch Polyisocyanat gehärtet wurden.

W. Mark (Frankfurt a. M.)

Le Bras, J. (Inst. Français du Caoutchouc, Paris, Frankreich). **Neuartige Betrachtungen über Alterungsprobleme von Kautschuk.** (Kautschuk u. Gummi **11**, WT 332–WT 335, 1958.)

Bekanntlich verringern Alterungsschutzmittel und Desaktivatoren die Alterungsgeschwindigkeit, und früher nahm man an, daß diese Wirkung im wesentlichen auf einer Verringerung der durch Sauerstoff bewirkten Kettenspaltungen beruhe. Der Autor konnte nun zeigen, daß diese Annahme bei den Desaktivatoren nicht zutreffend ist. Seine Untersuchungen der kontinuierlichen und der diskontinuierlichen Relaxation bei Schwefel-MBT- und Schwefel-DPG-Vulkanisaten mit und ohne Zusatz von Alterungsschutzmitteln (Phenyl-β-naphthylamin) und Desaktivatoren (Zinkmercaptobenzimidazol = MTBZ) ergaben nämlich, daß zwar die Alterungsschutzmittel vorwiegend eine Verminderung der Spaltungsreaktionen bewirken, daß jedoch die Deasktivatoren, wie MTBZ, dadurch in den Alterungsverlauf eingreifen, daß sie die Bildung zusätzlicher Querverbindungen bewirken. Dafür spricht, daß die Desaktivatoren die Schwefelbindung beschleunigen, die Sauerstoffabsorption nicht erhöhen und weder Dicumol-

peroxyd-Vulkanisate noch Rohkautschuk gegen Alterung schützen. Sie kompensieren also durch eine Art von Nachvulkanisation die Kettenspaltungen zum Teil oder vollständig. Daneben kann allerdings auch noch eine geringe echte antioxydierende, d. h. den Sauerstoffangriff inhibierende Wirkung, wie sie bei den Alterungsschutzmitteln überwiegt, vorhanden sein. Diese Schlüsse ermöglichen die Erklärung einer Reihe bisher nicht zu deutender experimenteller Befunde.
M. Cherubim (Hannover)

Dogadkin, B. A., I. A. Tutorskii u. *D. M. Pevzner* (Lomonossow-Inst. für Feinchemikalien, Moskau, Rußland). **Der Mechanismus der Vulkanisation in Gegenwart von 2-Mercaptobenzothiazol.** (Doklady Akademii Nauk, Rußland. *Vol.* **112**, Nr. 3, Physikal.-chem. Abt., S. 449–452, 1957. Vgl. Rubber Chem. Technol. **31**, 751–755, 1958.)

Wie bereits *Wistinghausen* festgestellt hat, wird bei der durch Mercaptobenzothiazol (MBT) beschleunigten Schwefelvulkanisation das MBT zum Teil gebunden. Zur quantitativen Verfolgung des Vorganges benutzten die Autoren ein durch ^{35}S markiertes MBT, das sie durch Umsetzung von elementarem ^{35}S mit Phenylisothiocyanat bei 140° hergestellt hatten, und bestimmten neben dem MBT auch den gebundenen, den freien Schwefel und den Vernetzungsgrad, den sie aus der Quellung in Benzol gemäß der *Flory-Rehner*-Gleichung berechneten. Die Versuche zeigten, daß ein Teil des MBT bereits auf der Walze gebunden wird, indem beim Walzen Kautschukmoleküle gespalten und an die Bruchstücke (Allylradikale) Benzothiazolyl- und Wasserstoffradikale addiert werden. Die auf diese Weise entstandenen Kautschuk-MBT-Verbindungen sollen aber ebenfalls eine geringe Beschleunigerwirkung haben. Während der Vulkanisation läuft die Bindung des MBT der Schwefeladdition etwa parallel. Die Schwefeladdition entspricht dabei einer Reaktion 1. Ordnung, und ihre Geschwindigkeit steigt proportional mit dem MBT-Gehalt an. *M. Cherubim* (Hannover)

Postovskaya, A. F., M. A. Salimov u. *A. S. Kuzminskii* (Wissenschaftl. Forschungsinst. der Reifenindustrie. Staatliche Universität, Moskau. Rußland). **Die Änderung der Kettenlänge von Polysulfiden in schwefelhaltigen Vulkanisaten bei Lichteinwirkung.** (Doklady Akademii Nauk, Rußland. *Vol.* **114**, Nr. 3, S. 586–589, 1957. Vgl. Rubber Chem. Technol. **31**, 747–750, 1958.)

Nachdem in einer früheren Arbeit gezeigt worden war, daß Schwefel- und Thiuramvulkanisate sich nicht nur in der Vernetzungsart, sondern auch in ihrer Stabilität gegenüber Lichteinwirkung unterscheiden, wurde dieses Problem in der vorliegenden Arbeit nun näher untersucht, wobei mit Hilfe der UV-Spektroskopie die Änderungen der Polysulfidketten in den Vulkanisaten verfolgt wurden. Alle anderen Polysulfidanalysen, wie die durch Natriumbisulfit, Methyljodid oder die durch Aufnahme der IR-Spektren oder durch radiochemische Markierung, schienen mit größeren Schwierigkeiten verbunden zu sein. Die Versuche wurden so durchgeführt, daß die Schwefelvulkanisate (denen DPG, ZnO und Stearinsäure zugesetzt worden waren) und die Thiuramdisulfidvulkanisate (mit ZnO- und Stearinsäurezusatz) nach der bei 143° durchgeführten Vulkanisation mit dem UV-Licht einer Quarzlampe ($\lambda > 2900$ Å) bestrahlt wurden. Die Aufnahme der UV-Spektren vor, während und nach der Bestrahlung ergab, daß beide Vulkanisatarten Polysulfide bis zu Hexasulfiden und höher enthielten, und daß sich diese Polysulfide – vor allem die höheren – bei der Belichtung zersetzten. Die Lichtempfindlichkeit der Thiuramvulkanisate schien dabei (dank der stärkeren Absorption des UV-Lichtes) höher zu sein als die der Schwefel-DPG-Vulkanisate.
M. Cherubim (Hannover)

Shelton, J. R. u. *L. H. Lee* (Inst. für Technol., Cleveland, O., USA). **Die Struktur von cyclisiertem Polybutadien.** (Rubber Chem. Technol. **31**, 415–423, 1958.)

Durch polare Katalysatoren, wie *Friedel-Crafts*-Katalysatoren oder verschiedene Säuren, können Natur- und Synthese-Kautschuke in Harze übergeführt werden, wobei eine Isomerisierung der linearen Ketten zu den Ringen des sogenannten Cyclokautschuks stattfindet. In der vorliegenden Arbeit wurde die Cyclisierung unter sehr drastischen Bedingungen mit Schwefelsäure durchgeführt. Der niedrige Grad an Ungesättigtheit bei den erhaltenen Produkten zeigte, daß tatsächlich eine Cyclisierung stattgefunden hatte, und durch die Abnahme der Ungesättigtheit und die Änderung der physikalischen Eigenschaften konnte der Verlauf der Cyclisierung verfolgt werden. Zur Aufklärung der Struktur wurde das Cyclopolybutadien außerdem durch Kaliumpermanganat zur entsprechenden Dicarbonsäure oxydiert. Die Ergebnisse der Untersuchungen zeigten, daß das Cyclopolybutadien offenbar polycyclische Strukturen enthält, die durch nichtcyclische lineare Segmente miteinander verbunden werden.
M. Cherubim (Hannover)

8. Textilien und Faserstoffe

a) Natürliche Faserstoffe

Cooper, D. N. E. u. *D. K. Ashpole* (Courtaulds Ltd., Bocking, Essex, Großbritannien). **Die aus colorimetrischen Messungen erschlossenen Sorptionswärmen von Zellulosefasern.** (J. Text. Inst. Trans. **50**, T 223–T 232, 1959.)

Trägt man den Logarithmus der Benetzungswärme über der Wasseraufnahme auf, so erhält man nach *Ashpole* (Nature **169**, 37, 1952) Geraden für die einzelnen Faser- bzw. -Rohstoffarten. Dieser mathematische Zusammenhang läßt sich in Anlehnung an Gedankengänge von *Peirce* ableiten. Meßergebnisse von *Rees* (J. Text. Inst. **39**, T 351, 1948) und *Guthrie* (J. Text. Inst. **40**, T 489, 1949) gehorchen der erwähnten Beziehung sehr gut. Die Sorptionswärme bei minimaler Wasseraufnahme ist für alle regenerierten Zellulosen in erster Näherung gleich und etwa doppelt so groß wie die von Baumwolle; zwischen beiden liegt die Sorptionswärme von Naturseide; Mercerisierung der Baumwolle bewirkt eine Erhöhung, extreme Verstreckung der regenerierten Zellulose (Fortisan) eine Erniedrigung. Es läßt sich zeigen, daß die Proportionalitätskonstante der erwähnten linearen Beziehung nur von der (bei minimaler Wasseraufnahme ermittelten) Sorptionswärme abhängig ist. *A. Sippel* (Freiburg/Br.)

Steele, R. u. *R. P. Schiwall* (Philadelphia, Pa., USA). **Dichteänderungen bei mit Harnstoff-Formaldehyd behandelter Zellulose.** (Text. Res. J. **29**, 228–234, 1959.)

Würde das gesamte aufgenommene Harz in feinen Poren der Zellulose (in welche die Flüssigkeiten nicht eindringen können, die man zur Bestimmung der Dichte von Zellulose benutzt) abgelagert werden, so würde die Dichte der harzbehandelten Zellulose sehr stark mit dem Prozentsatz aufgenommenen Harzes zunehmen; wird dagegen das Harz nur äußerlich an die Zellulose angelagert oder durch Quellung aufgenommen, so nimmt die Dichte gemäß der Additivitätsregel mit dem Harzgehalt (nur langsam) zu; der wirkliche Dichteverlauf bewegt sich zwischen beiden Möglichkeiten, jedoch sehr nahe der zweiten der genannten Möglichkeiten, so daß man den Schluß ziehen kann, daß fast kein Harz in vorgebildeten Hohlräumen abgelagert wird. *A. Sippel* (Freiburg/Br.)

Nelson, N. L., F. R. Andrews u. *J. N. Grant* (New Orleans, La., USA). **Die Auswirkungen der Hitze-Trocknung auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Baumwollen.** (Text. Res. J. **29**, 260–269, 1959.)

Um zu untersuchen, welche Änderungen für die schlechte Verspinnbarkeit mancher hitzegetrockneten Baumwollen verantwortlich sind, wurden die Auswirkungen einer derartigen Trocknung auf zahlreiche textilmechanische Eigenschaften, u. a. auch auf die Faserlängenverteilung, auf Quellfähigkeit, Reduktionsvermögen, Carboxylgruppengehalt, Infrarotspektrum und Verhalten des Baumwollwachses, untersucht. Die einzige signifikante irreversible Änderung war bei einzelnen (weniger wertvollen) Baumwollen die Änderung der Faserlängenverteilung (Zunahme des Anteils kürzerer Fasern), die auf eine unmittelbar nach der Trocknung zu beobachtende Festigkeitsabnahme zurückgeführt wird. *A. Sippel* (Freiburg/Br.)

Rexroth, E. (BASF, Ludwigshafen). **Chemische, physikalische und färberische Veränderungen von Viskosefasern nach Einwirkung von Wasser und Wasserdampf bei erhöhten Temperaturen (I).** (Text. Praxis **14**, 284–289, 1959.)

Durch Dämpfung bzw. Behandlung mit Wasser bei hohen Temperaturen wird die Anfangsgeschwindigkeit der Farbstoffaufnahme (infolge Quellwertsrückgang) verringert; die Geschwindigkeit der Farbstoffabgabe aus der Faser wird nur scheinbar vergrößert, da der Farbstoff offenbar in manchen Fällen nur in die Randzonen eingedrungen war und aus diesem Grunde leichter wieder abgegeben werden kann. Die Gleichmäßigkeit der Färbung wird durch die Behandlung bzw. die Verringerung der Anfangsfärbegeschwindigkeit wesentlich verbessert. Bei zu hohem Dampfdruck kann bei manchen Farben ein Farbumschlag eintreten. Der Vorteil der Behandlung zeigt sich besonders beim Färben von Viskose-Kreuzspulen und bei schlecht egalisierenden Farbstoffen.
A. Sippel (Freiburg/Br.)

Demint, R. J. u. *J. C. Arthur* jr. (New Orleans, La., USA). **Die Wirkungen von Gammastrahlung auf Baumwolle. 3. Basenaustauschvermögen bestrahlter Baumwolle.** (Text. Res. J. **29**, 276–278, 1959.)

Mit Gammastrahlung vorbehandelte Baumwolle wird auf ihr Salzaufnahmevermögen geprüft. Hierzu bedient man sich beispielsweise der Lösungen von $CoCl_2$ oder $CaCl_2$, welche mit radioaktivem ^{60}Co bzw. ^{45}Ca markiert sind, wodurch der Kationengehalt vor und nach der Einwirkung auf Baumwolle sowie die Änderung auf die Zugabe weiterer Salze hin (zwecks Feststellung der Reihenfolge der Absorbierbarkeit der Kationen) bequem feststellbar wird. Die Reihenfolge der Absorbierbarkeit ist

$$Ca^{++} > Co^{++} > Na^{+} > Mg^{++} .$$

A. Sippel (Freiburg/Br.)

Drake, G. L. jr., *W. A. Reeves* u. *J. D. Guthrie* (New. Orleans, La., USA). **Phosphonmethylierung von Baumwolle.** (Text. Res. J. **29**, 270–275, 1959.)

Läßt man auf Zellulose in Gegenwart von Natriumhydroxyd Chlormethylphosphonsäure einwirken, so erhält man Phosphor-haltige Zelluloseäther (bis 4% P-Gehalt), in denen das Phosphoratom direkt mit einem Kohlenstoffatom verbunden ist; u. U. kann man wasserlösliche Produkte erhalten; die praktische Bedeutung des Verfahrens besteht jedoch darin, daß man unter Erhaltung der textilmechanischen Eigenschaften der Baumwolle (wasserunlösliche) Produkte erhält, die unter Salzbildung Ammoniak aufnehmen können und dann unbrennbar sind. Die phosphorhaltigen Zelluloseäther ähneln in ihrem Verhalten weitgehend den kationaustauschenden Harzen.
A. Sippel (Freiburg/Br.)

Feughelman, M. (Ryde, N. S. W., Australien) **Eine Zwei-Phasen-Struktur bei Keratinfasern.** (Text. Res. J. **29**, 223–228, 1959.)

Für Keratinfasern wird ein Aufbau aus zwei Phasen vorgeschlagen, und zwar einer wasseraufnehmenden und einer gegen Wasser unempfindlichen. Letztere soll aus zylinderförmigen Stäbchen bestehen, deren Achse parallel der Faserachse liegt; diese Stäbchen sind in die wasseraufnehmende Phase eingebettet. Mit dieser Vorstellung ist das Verhalten von Keratinfasern gegen Feuchtigkeit, insbesondere sind auch die Änderungen der Dehnungs- und Biegemoduln mit der Feuchtigkeit gut im Einklang. *A. Sippel* (Freiburg/Br.)

Marsh, J. T. **Knitterechte Baumwolle.** (Text. Rdsch./St. Gallen, **14**, 130–132, 1959.)

Es handelt sich um eine auszugsweise durchgeführte Übersetzung aus Textile Manufacturer **84**, 577–580, 1958.

Die knitterechtmachende Harzbehandlung wirkt sich bei Zellulose-Regenerat-Faser auch hinsichtlich Quellungsverminderung und Festigkeitssteigerung günstig aus, während bei Baumwolle diese günstige Nebenwirkung weniger ausgeprägt ist; andererseits nimmt die Knittererholung bei Zellulose-Regenerat-Fasern etwa linear mit dem Harzgehalt zu, bei Baumwollfasern aber etwa mit dem Logarithmus des Harzgehaltes. Diese Zusammenhänge werden für verschiedenes Verhältnis Harnstoff/Formaldehyd und für verschiedene Harzarten dargestellt, insbesondere wird der Einfluß des kristallinen Anteils und die günstige Auswirkung der Mercerisation der Baumwolle besprochen.
A. Sippel (Freiburg/Br.)

Bobek, E. **Herstellung und Eigenschaften der Acrylfasern.** (Text. Praxis **14**, 251–258, 1959.)

Es wird ein Überblick über die verschiedenen Acrylfasern, ihre Zusammensetzung und ihre Hersteller gegeben. Trocken- und Naßspinnverfahren werden einander gegenübergestellt, ferner werden Wasseraufnahmevermögen, Wetterbeständigkeit und elektrostatisches Verhalten mit dem Verhalten von Fasern aus anderen Rohstoffen verglichen. *A. Sippel* (Freiburg/Br.)

Sulejmanova, Z. I. u. *V. A. Kargin* (Physikal.-chem. Inst. „L. Ja. Karpov", Moskau; Inst. f. die Reifenindustrie, Moskau, Rußland). **Untersuchung der mechanischen Eigenschaften von Zellulose-Fasern.** (Žurnal fiz. Chim. **32**, 811–818, 1958.)

Bei Zellulosefasern hängen die elastischen Eigenschaften (untersucht mit Hilfe des *Usmanov-Kargin*schen Vakuumdynamometers) in sehr hohem Maße von der Feuchtigkeit der Umgebung bzw. der Faser ab. An der absolut trockenen Faser werden besonders hohe Werte der Deformationselastizität gemessen, die bereits im Bereich kleiner relativer Feuchtigkeit starken Änderungen unterworfen sind. Die unterschiedliche Größe der Deformationselastizität für verschiedene Arten von Zellulosefasern (Viskosefasern, vorbehandelte und unbehandelte Baumwollfasern) ist auf die durch Herkunft und Bearbeitung bedingte strukturelle Verschiedenheit des Materials, besonders hinsichtlich Orientierung und Packung der Kettenmolekeln zurückzuführen.

K.-C. Buschbeck (Frankfurt a. M.)

b) Synthetische Faserstoffe

Conrad, C. M. (New Orleans, La., USA). **Mechanische Eigenschaften chemisch veredelter Baumwollen.** (J. Text. Inst. Trans. **50**, T 133–T 160, 1959.)

Untersucht wurden solche Veredlungsmethoden, welche das Gewicht der Baumwolle erhöhen, wie z. B. die Behandlung mit Essigsäureanhydrid, Acrylnitril, Monochloressigsäure (und Alkali), β-Propiolacton und Benzylchlorid (nach alkalischer Vorbehandlung). Der Einfluß dieser chemischen Behandlungen und der speziellen Versuchsbedingungen auf Reißfestigkeit, Knotenfestigkeit, Dehnungs- und Biegemodul, elastische Nachwirkung, Zerreißarbeit, Reibung, Scheuerbeständigkeit und Bauschelastizität wird untersucht, wobei der Einfluß der Verdünnung des Trägers der textilmechanischen Eigenschaften durch die Substituenten besonders berücksichtigt wird.

A. Sippel (Freiburg. i. Br.)

Holden, G. **Das Kraft-Dehnungsverhalten von Textilfasern bei sehr hohen Dehnungsgeschwindigkeiten.** (J. Text. Inst. Trans. **50**, T 41–T 54, 1959.)

Der Bereich der benutzten Dehngeschwindigkeiten lag zwischen 0,033 und 66000% pro sec (bei hohen Geschwindigkeiten wurde eine ballistische Methode benutzt). Erwartungsgemäß nehmen bei allen untersuchten Materialien (Nylon-, Acetat- und Polyäthylenterephthalat-Fäden) die Reißfestigkeiten mit der Dehngeschwindigkeit zu. Während bei Acetat- und Polyäthylenterephthalat-Fäden die Zerreißarbeit von der Dehngeschwindigkeit unabhängig ist, nimmt diese bei hochfestem Nylon mit der Dehngeschwindigkeit zu, bei normalfestem Nylon aber ab (Minimum bei 4000% pro sec).

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Mertens, J. J. (Arnhem, Holland). **Das Drehmoment in hochgezwirnten Nylon-Monofils.** (J. Text. Inst. Trans. **50**, T. 70–82, 1959.)

Für das Drehmoment wird eine Formel abgeleitet, welche die Faserdicke und die Scherkraft in Abhängigkeit vom Abstand von der Faserachse berücksichtigt. Es wird der Begriff des reduzierten, d. h. auf die Faserdicke bzw. deren dritte Potenz bezogenen Drehmoments geprägt. Versuche über den Einfluß von Verstreckung, Relaxation und Thermofixierung auf das Drehmoment werden an Perlonmonofils durchgeführt.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Vries, de H. (Arnhem, Niederlande). **Der Zusammenhang zwischen Doppelbrechung und Verstreckfaktor bei Kunstfasern.** (J. Polymer Sci. **24**, 761–778, 1959.)

Eine von *Kordes* und Mitarb. für Perlon aufgefundene Beziehung zwischen Doppelbrechung Δn und Verstreckfaktor λ (Längenverhältnis) kann zu folgender allgemeinen Gleichung erweitert werden:

$$d(\Delta n)/d(\ln \lambda) = m + p\Delta n\,,$$

die für $p \neq 0$ übergeht in

$$\Delta n = \frac{m}{p}(\lambda^p - 1)\,.$$

Experimentell wurde gefunden, daß p nur folgende ausgezeichnete Werte annimmt: -1, $-1/2$, $+1/2$, $+1$; es ist für Perlon $p = -1$, für Polyäthylen ist $p = -1/2$, für Polyäthylenterephthalat hat p den Wert $+1/2$, für Viskosekunstseide beträgt $p = +1$. Eine Erklärung für diese merkwürdige Beschränkung der p-Werte steht noch aus.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Wegener, W. (Aachen). **Drehungsbestimmung an fixierten Perlon-Monofil-Fäden.** (Reyon, Zellw. Chemief. **9**, 173–177, 1959.)

Die Prüfung der Methoden zur Bestimmung der Monofil-Drehung litt darunter, daß nur die Soll-Drehung, nicht die wirkliche Drehung bekannt war und daß die Drehungen sich längs des Monofils unregelmäßig verteilen. Auf Grund mathematisch-statistischer Untersuchungen wird das Bruch-Torsions-Verfahren (*Marschik*-Methode), obwohl die erhaltenen Werte in der Nähe der Solldrehung liegen, als unbrauchbar, dagegen die Methode des Aufdrehenlassens (mit einer Belastung nahe der Bruchlast) als exakt befunden.

A. Sippel (Freiburg/Br.)

c) Textilveredlung

Berard, W. N., C. A. Gautreaux u. *W. A. Reeves* (New Orleans, La., USA). **Eine mittels Ameisensäure erzeugte kolloide Form des Methylolmelamins für die wetter- und mikrobenbeständige Ausrüstung von Baumwolle.** (Text. Res. J. **29**, 126–133, 1959.)

Den Unterschied von der üblichen Anwendungsweise von Aminoplasten zum Schutze der Baumwolle macht die Überführung des Methylolmelamins in kolloide Form mittels Ameisensäure aus. Die Vorteile der neuen Behandlungsweise werden nach Einwirkung des Wetters bzw. der Mikroben durch vielerlei textilmechanische Prüfungsergebnisse demonstriert. Die mikroskopische Untersuchung zeigt, daß die kolloide Form die Ablagerung des Harzes auf der Faseroberfläche statt innerhalb der Faser bzw. der Faserwand begünstigt. Die für die Ausrüstung verwendeten Lösungen werden am besten nach nur kurzem Stehen benutzt.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Machemer, H. **Entwicklung und Rohstoffbasis grenzflächenaktiver Stoffe auf aliphatischer Grundlage. II. Teil.** (Melliand Textilber. **40**, 174/179, 1959.)

Besprochen werden grenzflächenaktive Verbindungen aus *Guerbet*schen Alkoholen, Kondensationsprodukte aus Alkoholen, Aldehyden, saure Schwefelsäureester und Butansulfonderivate, deren

Herstellung, Netzvermögen und Schaumvermögen sowie die Zusammenhänge zwischen Konstitution und Oberflächensapnnung bzw. grenzflächenaktiven Eigenschaften. *A. Sippel* (Freiburg i. Br.)

Sommar, H. G. (Avon Lake, Ohio, USA). **Das Färben von DARVAN.** (Melliand Textilber. **40**, 179 bis 181, 1959.)

DARVAN-Fasern bestehen aus einem Copolymerisat aus Vinylidencyanid und Vinylacetat. Das spezifische Gewicht ist 1,18, der Gleichgewichtswassergehalt unter Normbedingungen 2,3%, die Reißfestigkeit erreicht bis 2,0 g/den; das Material ist bis 170°–175° formbeständig. Hervorgehoben wird wollartige Bauschelastizität sowie geringe Verfilzungs- und Pillingneigung. Die Beständigkeit gegenüber Säuren ist größer als gegenüber Alkalien; normale Küpenfärbung sowie Mercerisieren wird vertragen, Beuchung bewirkt jedoch Abbau. Für die Färbung kommen Dispersions- und Entwicklungsfarbstoffe in Frage, ferner einige Naphtholfarbstoffe und die neuen kationischen Farbstoffe. Es werden zahlreiche Färberezepte angegeben, ferner, in welchen Fällen Carrier und optische Aufheller anzuwenden sind und wie Mischungen aus Wolle und Darvan sowie aus Baumwolle und Darvan zu behandeln sind.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Valko, E. I. u. *G. C. Tesoro* (Jersey City, N.J., USA). **Polyamin-Harze für die Ausrüstung hydrophober Fasern.** (Text. Res. J. **29**, 21–31,1959.)

Eine antistatische Ausrüstung für Textilien muß nicht nur die Entstehung der elektrischen Aufladung verhindern (was z. B. durch Erhöhung der Leitfähigkeit bzw. der Hygroskopizität erreicht werden kann), sondern sie muß auch waschbeständig sein und die chemische Reinigung überstehen. Durch Reaktion zwischen aliphatischen Diaminen und aliphatischen Dihalogeniden (z. B. Polyglykolen mit 2 Halogenen als Endgruppen) bilden sich Harze, die bei hohem Überschuß der Dihalogenide vernetzte bzw. unlösliche und genügend beständige Produkte bzw. Ablagerungen auf synthetischen Fasern wie Nylon, Dacron, Polyester – und Triacetat-Faser ergeben. Die Fähigkeit zur Bildung derartiger Ablagerungen bzw. Niederschläge läßt sich an Hand der Gelierungsdauer abschätzen; diese ändert sich nicht monodrom mit dem Polymerisationsgrad der Polyamine, sondern weist Maxima und Minima auf.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Bertolina, G. u. *A. Broggi* (Mailand). **Weiß- und Buntätzen auf Polyesterfasern nach dem Thermosol-Verfahren.** (Mell. Textilber. **40**, 301–304, 1959.)

Die besondere vorteilhafte Wirkung des empfohlenen Verfahrens beruht auf Zusätzen von Glycerin und Hydrochinon bzw. Pentaerythrit zur Druckpaste, welche Zinkformaldehydsulfoxylat enthält. Es wird eine Reihe von Rezepten für das Weißätzen und Buntätzen angegeben.

A. Sippel (Freiburg/Br.)

Enders, H. u. *G. Pusch.* **Kunstharze zur chlorbeständigen „wash-and-wear"-Ausrüstung.** (Mell. Textilber. **40**, 314–322, 1959.)

Vergleichende Besprechung der verschiedenen Kunstharztypen hinsichtlich Chlorretention (Faserschädigung) und Erörterung des Zusammenhangs zwischen Konstitution (Basizität, Aminogruppengehalt), Umwandlungsfähigkeit, Mesomerie, Katalysatorgehalt, Kondensationsintensität und Chlorretention bei Kunstharztypen auf der Basis Dimethylolharnstoff, Trimethylolmelamin, Hexamethylolmelamin, Dimethyloläthylenharnstoff, 1,3-Dimethylolimidazolidon, Tetramethylolacetylendiharnstoff, Glykoluryl, bei Epoxyd- und Acetalharzen. Ein günstiges Ergebnis brachte die Kondensation einer Triazinverbindung mit Äthylenharnstoff („KNITTEX everfit CR"), dessen Anwendung und Prüfung eingehend beschrieben wird. *A. Sippel* (Freiburg/Br.)

Harker, R. P. (Wool Ind. Res. Assoc., Leeds, Großbritannien). **Einige Bemerkungen zum Mechanismus der Reinigung.** (J. Text. Inst. Trans. **50**, T 189–T 222, 1959.)

Die mikroskopische Verfolgung der Beseitigung ölartigen Schmutzes von textilen Fasern zeigt, daß Schmutz von polarem Bau leichter entfernbar ist als unpolarer und daß in entsprechender Weise auch unpolare Fasern schwerer zu reinigen sind. In die Untersuchung einbezogen werden Fasern aus folgenden Rohstoffen: Polytetrafluoräthylen, Polyäthylen, Polyäthylenterephthalat, Nylon und Jute, besonders ausführlich behandelt wird die Entfettung von Wolle. Als Verschmutzung wird Ölsäure, Lanolin, Olivenöl, Nujol und Topsol benutzt, als Reinigungsmittel Natriumcarbonat, Natriumoleat, das Natriumsalz der Myristinsäure und Lissapol N.

A. Sippel (Freiburg/Br.)

9. Pharmazie

Léonis, J., C. H. Li u. *D. Chung* (Hormone Res. Lab. u. Dept. of Biochem., Univ. of Calif., Berkeley. Cal., USA). **Corticotropine (ACTH). XV. Die Wirkung von Chymotrypsin auf α-Corticotropin.** (J. Amer. Chem. Soc. **81**, 419, 423, 1959.)

Die folgenden Peptidfragmente wurden aus den Produkten des Abbaus von α-Corticotropin durch Chymotrypsin isoliert und identifiziert: Ser.Tyr; Ser (Tyr,Ser,Met,Glu)His.Phe; Arg.Tyr; Arg (Try, Gly,Lys,Pro,Val); Gly(Lys,Pro)Val.Gly.Lys; Lys (Arg$_2$,Pro)Val; Lys(Glu$_2$,Asp$_2$,Ala$_2$,Val,Tyr,Pro,Gly, Ser)GluNH$_2$.Ala.Phe; Ala(Phe,Pro)Leu und Glu. Phe. Diese Sequenzen stimmen mit der für α-Corticotropin vorgeschlagenen Struktur überein. Eine der beiden Aminogruppen des Peptidhormons wurde als dem Glutamin auf der Aminosäureposition 33 zugehörig lokalisiert. Die Spezifität der Hydrolyse von Peptidbindungen durch Chymotrypsin wird diskutiert.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

13. Wasser und Abwasser

Flügel, H. (Inst. f. Meereskd. d. Univ. Kiel). **Zum Problem der Osmoregulation im tropischen Brackwasser.** (Naturwiss. **46**, 213, 1959.)

Der Annahme, daß die Einwanderung mariner Arten in Brackwasser infolge Begünstigung der Erhaltung der inneren Hypertonie durch die hohe Temperatur erreicht wird, widersprechen Literaturbefunde an einer Krabbe und an einem Amphipoden. Versuche mit einer Garnele zeigen, daß jene Auffassung erst außerhalb oder an der Grenze des arteigenen Temperaturbereiches nicht mehr zutrifft. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

14. Keramik, Ton, Zement, Glas, anorganische Farbstoffe

Anderson, P. J. u. *P. Murray* (Metallurgy Div., Atomic Energy Res. Establish. Harwell, Großbritannien). **Zeta-Potentiale in Beziehung zu rheologischen Eigenschaften von Oxydschlickern.** (J. Amer. Ceram. Soc. **42**, 70–74, 1959.)

Es wird theoretisch begründet, daß in Oxyd-Dispersionen notwendigerweise ein Maximum in der Zeta-Potential/p_H-Kurve auftreten muß, das auf einer 50%igen Dissoziation der basischen Oberflächengruppen beruht und einem Minimum in der Viskositäts/p_H-Kurve der Oxydsuspension entspricht. Der Dissoziationszustand der Oberfläche ist abhängig von der Säure-Basennatur der Oxyde und vom p_H der mit ihr im Gleichgewicht stehenden wäßrigen Phase. Zwischen Zeta-Potential und den rheologischen Eigenschaften verdünnter Oxydsuspensionen ergeben sich die Zusammenhänge: Hohes Zeta-Potential verhindert starke Teilchen anziehungen und bedingt niedrige Viskosität. Niedriges Zeta-Potential fördert die Teilchenanziehung und bedingt höhere Viskosität. Diese Verhältnisse werden an Suspensionen von ThO_2, UO_2 und Al_2O_3 experimentell und theoretisch besprochen. *E. Gruner* (Mettlach/Saar)

Nelson K. E. u. *R. L. Cook* (Dept. of Ceram. Engg. Univ. of Illinois, Urbana, Ill., USA). **Keramische und dielektrische Eigenschaften von elektrokeramischem Material aus Bleimetaniobat.** (J. Amer. Ceram. Soc. **42**, 138–142, 1959.)

Der PbO-Verlust von Bleimetaniobat ist eine Funktion steigender Brenntemperatur und Erhitzungszeit. Dagegen erreicht die Porosität von $Pb(NbO_3)_2$-Körpern, die 30 Minuten gebrannt wurden, ein Minimum (8%) bei 1225°, ein Maximum (18%) bei 1300°. Geringe PbO-Verluste haben keinen merklichen Einfluß auf die dielektrische Konstante bei der *Curie*-Temperatur, auf den Temperaturkoeffizienten des Kapazitätswiderstandes und auf den dielektrischen Verlust, doch wirken geringe PbO-Überschüsse steigernd auf die Dielektrizitätskonstante bei Raumtemperatur. Teilweiser Ersatz des PbO durch CdO erniedrigt die *Curie*-Temperatur von 570° auf 420°, mildert die ferroelektrischen Eigenschaften, vermindert den dielektrischen Verlust und die Porosität beim Brennen. *E. Gruner* (Mettlach/Saar)

Rinehart, D. W. u. *J. J. Bonino* (Glass Res. Center, Pittsburgh Plate Glass Comp., Pittsburgh, Pa., USA). **Dielektrischer Verlust einiger einfacher Silikatgläser.** (J. Amer. Ceram. Soc. **42**, 107–112, 1959.)

Die Änderung der dielektrischen Eigenschaften bei der Umwandlung des binären Systems $Na_2(K_2)O/SiO_2$ in ein ternäres durch Zufügung von RO (Ba, Sr, Ca, Cd, Pb, Mg, Zn), R_2O_3 (Al, B), RO_2 (Sn, Zr, Ti, Si) wird durch eine Serie von Kurven gezeigt, die den dielektrischen Verlustwinkel (tg δ) als Funktion von Art und Menge (Mol %) der dritten Komponente darstellt. tg δ wurde bei Raumtemperatur und einer Frequenz von 1 kHz bestimmt. Die Oxydgruppen verhalten sich untereinander und in sich sehr verschieden. Während die Oxyde RO im allgemeinen eine Verminderung von tg δ bedingen, ergeben MgO und ZnO Maxima und Minima. Al_2O_3 läßt die Kurve erst absinken, dann steil ansteigen, B_2O_3 lediglich absinken. Ähnlich wie Al_2O_3 verhalten sich ZrO_2, SnO_2, während TiO_2 und SiO_2 dem Einfluß von B_2O_3 nahe kommen. Die Resultate werden auf Grund der Beweglichkeit bzw. Bewegungshinderung der Alkaliionen im SiO_2-Netzwerk interpretiert. *E. Gruner* (Mettlach/Saar)

Lauchner, J. H. u. *D. G. Bennett* (Dept. of Ceram. Engg., Univ. of Illinois, Urbana, Ill., USA). **Thermischer Bruchwiderstand von keramischen Überzügen auf Metall. 1. Elastische Deformation.** (J. Amer. Ceram. Soc. **42**, 146–150, 1959.)

Theoretisch und experimentell wird das thermische Bruchverhalten von glasigen, Co-haltigen Emailüberzügen auf Eisenblechen behandelt. Bruch beim Abschrecken in Wasser tritt ein, wenn die Spannung einen kritischen Wert bzw. eine kritische Temperaturdifferenz überschreitet und ist als Summe von Restspannung und thermisch induzierter Spannung zu verstehen, doch stellt die Restspannung stets einen wesentlichen Faktor dar. Ist keine Restspannung vorhanden, so ist der Abschreckungswiderstand umgekehrt proportional dem thermischen Ausdehnungsverhalten getemperter, von viskosem oder plastischem Fließen freier Systeme. Darüber hinaus spielt die Dicke des glasigen Überzuges eine erhebliche Rolle. *E. Gruner* (Mettlach/Saar)

Volpe, M. L., R. M. Fulrath u. *J. A. Pask* (Ceramic Lab. Div. of Mineral Technol., Univ. of California, Berkeley, Cal., USA). **Grundsätzliches über Glas-Metall-Bindung: IV. Benetzbarkeit von Gold und Platin durch geschmolzenes Natriumdisilikat.** (J. Amer. Ceram. Soc. **42**, 102–106, 1959.)

In einer für diese Versuche konstruierten Apparatur wurden die Kontaktwinkel von Na-Disilikat auf Gold und Platin in einer Atmosphäre von H_2, O_2, N_2, He, Ar, CO, CO_2, H_2O-Dampf und deren Mischungen bei 1000° und 10^{-5} bis 1 mm Hg gemessen. Während Au ein oberflächeninaktives Metall ist und keine Kontaktwinkeländerungen ergibt, ist Pt oberflächenaktiv und der Kontaktwinkel wird infolge von selektiven Adsorptions- und Absorptionsvorgängen am Pt am meisten von H_2O-Dampf, CO, H_2 und O_2, verändert, nicht aber von CO_2, N_2, He und Ar. Adsorbierter H_2O-Dampf kann sehr leicht durch O_2 verdrängt werden. Die Beziehungen zwischen Kontaktwinkel und Grenzflächenspannung beim Pt gehorchen der Gleichung von *Young*. *E. Gruner* (Mettlach/Saar)

Zimmerman, W. F. (General Electric Co., Flight Propulsion Lab. Dept., Evendale, O., USA). **Entwicklung eines Schaum-Tonerdezementes.** (Amer. Ceram. Soc. Bull. **38**, 97–98, 1959.)

Es wird ein leichter, phosphatgebundener, bis 3100° F hitzebeständiger Schaum-Tonerdezement beschrieben. Die Schaumbildung wird bewirkt durch Säurereaktion von Al-Pulver bei Gegenwart von Stärke als Schaumstabilisator. Zusammensetzung der Mischung, deren Herstellung beschrieben wird: Blättrige Tonerde (Alcoa 325 Maschen) 62,0%, H_3PO_4 (85%ig) 23,0%, Wasser 13,7%, Stärke 1,2%, Al-Pulver 0,05%. Die nach 2 Tagen abgebundenen Probekörper werden bei 300° F getrocknet, wobei die Schwindung 1% beträgt. Die Gasbläschen sind rund und stehen nicht miteinander in Verbindung Dichte, thermische Leitfähigkeit, Bruchfestigkeit. und Porosität verschieden hoch gebrannter Probekörper werden angegeben. *E. Gruner* (Mettlach/Saar)

15. Metallforschung

Piatti, L. (Fa. Gebr. Sulzer A.G., Winterthur, Schweiz). **Passivierung und Schutzschichtenbildung in aufbereiteten Wässern.** (Z. Metallkde. **49**, 42–47, 1958.)

Die Korrosion wasserbedeckter Metalloberflächen kann durch Bildung einer dichten, festhaftenden und porenfreien Schutzschicht verhindert werden. Eine einfache Deckschicht genügt nicht. Solche Schutzschichten können durch die Berührung des Wassers mit dem Metall selbst entstehen. Bei günstiger Beschaffenheit des Wassers bildet sich an Eisenmetallen eine natürliche Kalk-Rostschicht. Gegebenenfalls wird die Entfernung des Wassers nötig, z. B. durch Zusatz von Phosphaten, Silikaten oder Chromaten. Natriumnitrit begünstigt das Entstehen von Oxydfilmen auf der Metalloberfläche. Auch organische Inhibitoren sind wirksam. *F. Peters* (Hagen/W.)

Pohl, D. **Bestimmung der Oberflächenspannung an reinem und legiertem Gußeisen.** (Gießerei **45**, 69–71, 1958.)

Beschreibung einer Versuchseinrichtung zur Bestimmung der Oberflächenspannung von Gußeisen sowie der damit erhaltenen Ergebnisse. Untersucht wird der Einfluß von Kohlenstoff, Schwefel, sowie des Sauerstoff- und Phosphorgehaltes.
F. Peters (Hagen/W.)

Altenpohl, D. (Jackson/Tennessee, USA). **Neuere Untersuchungen über Subkörner in Aluminium.** (Z. Metallkde. **49**, 331–343, 1958.)

Das Auftreten von Subkörnern in den verschiedenen Stadien der Aluminiumverarbeitung wird röntgenographisch, licht- und elektronenmikroskopisch untersucht. Die Ergebnisse weisen darauf hin, daß in den Substrukturen eine Anreicherung von Fremdatomen, insbesondere von Eisen und Wasserstoff, evtl. auch Kupfer, stattfindet.
F. Peters (Hagen/W)

Clasing, M. (Inst. f. Phys. Chem. mit Metall- u. Werkstofflaboratorium d. Univ. Halle-Wittenberg). **Synthetische Festkörper. XIII. Über den Einfluß von Oberflächenschichten, insbesondere Oxydschichten, auf das Sintern von Metallen. II.** (Z. Metallkde. **49**, 69–75, 1958.)

Sinterkörper aus wenig voroxydierten Kupferpulvern weisen nach Sinterung im Vakuum von 10^{-4} Torr Sauerstoff unabhängig von Korngröße, Sintertemperatur und Sinterzeit eine erhebliche Steigerung ihrer Zugfestigkeit, Bruchdehnung, Dichte und Brinellhärte auf, während gleichzeitig die dünnen Oxydulfilme infolge Auflösung des Filmsauerstoffs durch das Kupfer zusammenbrechen. Dieser Vorgang erzeugt eine aufgelockerte hochaktive Oberflächenstruktur der Sekundärteilchen, welche in statu nascendi mit ihrer gesteigerten Oberflächendiffusion in das Sintergeschehen eingreift und für eine bessere Verschweißung der Teilchen verantwortlich gemacht wird. Die Steigerung der Härte ist auf die durch Eindiffusion des Filmsauerstoffs hervorgerufene innere Oxydation des Kupfers zurückzuführen. Stärkere, nicht völlig auflösbare Ausgangsoxydulfilme lassen sinterungshemmendes Restoxydul zurück. Bei einer Sinterung voroxydierter Kupferpulver im Wasserstoffstrom wird die Auswirkung der durch die reduktive Entfernung des Filmsauerstoffs geschaffenen sinteraktiven Teilchenoberflächen durch den Ausbruch des Wasserdampfes bei geringen Voroxydationsgraden abgeschwächt, bei höheren überkompensiert. *F. Peters* (Hagen/W.)

Friemel, W., O. Knacke und *I. N. Stranski* (Max-Vollmer-Inst. f. physikal. Chem. d. T. Univ. Berlin-Charlottenburg). **Einfluß von Gasadsorption und Verunreinigungen auf die Sinterung von Zinn.** (Z. Metallkde. **49**, 404–408, 1958.)

Durchgeführt werden Sinterversuche an Zinn mit mechanisch polierter Oberfläche sowie mit gebeiztem und vakuumgeschmolzenem Zinn unter verschiedenen Bedingungen. Die Hemmung der Sinterung durch adsorbierten Wasserstoff und Kohlenmonoxyd wird untersucht. Die Ergebnisse werden diskutiert. *F. Peters* (Hagen/W)

Gebhardt, E. u. *K. Köstlin* (Max-Planck-Inst. für Metallforschung, Stuttgart). **Eigenschaften metallischer Schmelzen. XV. Sammelbericht über die innere Reibung schmelzflüssiger Metalle und Legierungen.** (Z. Metallkde. **49**, 605, 1958.)

Das experimentelle Material über die innere Reibung flüssiger Metalle und binärer metallischer Schmelzen wird systematisch zusammengestellt. An Hand von charakteristischen Beispielen werden die wesentlichen Merkmale für den Viskositätsverlauf reiner Metalle und verschiedenartig aufgebauter binärer Systeme beschrieben. Die Einteilung der binären Systeme in Verbindungs- und Lösungssysteme wird eingehend erläutert und begründet. Für den Viskositätsverlauf in den Verbindungssystemen ergeben sich folgende Merkmale: Das Auftreten von Wendepunkten oder Maxima bei den Viskositätsisothermen, das Auftreten von Maxima der Aktivierungsenergie des viskosen Fließens und die Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsenergie. Diese Merkmale werden unter Zugrundelegung des festgestellten Zusammenhanges zwischen Viskositätskoeffizient einerseits und Bindungsenergie und Zahl der Teilchen andererseits atomistisch gedeutet.
F. Peters (Hagen/W.)

Königer, A. (Inst. für Gießereiwesen d. Techn. Universität Berlin-Charlottenburg). **Viskositätsmessungen an Gußeisen.** (Gießerei **45**, 549–556, 1958.)

Beschrieben wird die praktische Entwicklung eines Viskosimeters und die mathematische Begründung des Meßverfahrens. Das Gerät kann schnell in jede Schmelze eingetaucht werden, wobei gleichzeitig die Viskosität abgelesen werden kann. Zur Messung wird ein Spezialdrehkörper verwendet, der gute Temperaturwechselbeständigkeit hat. Die erste Versuchsreihe geht von einer Grundlegierung aus, deren Viskosität bei abgestuften Phosphorgehalten in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen wird. Aus den zur Viskositätsmessung verwendeten Schmelzen werden Rohre geschleudert und deren Ringzerreißfestigkeit bestimmt. An Hand einer graphischen Darstellung besteht für den Praktiker die Möglichkeit, den Flüssigkeitsgrad seines Eisens abzulesen, um den für bestimmte Festigkeiten zulässigen Phosphorgehalt nicht zu überschreiten. Die Versuche geben Aufschluß, unter welchen Bedingungen eine Temperaturerhöhung die Viskosität im gleichen Maße erniedrigt wie eine Phosphorzugabe. Durch Aufstellen sogenannter Viskositätsisothermen läßt sich die Viskosität der phosphorfreien Legierung berechnen, die ein dem reinen Eisen ähnliches Verhalten zeigt. Die mit steigendem Phosphorgehalt bei konstanter Temperatur abfallenden Viskositätswerte der Grundlegierung werden verglichen und ihr unterschiedliches Verhalten theoretisch gedeutet.
F. Peters (Hagen/W.)

Löbig, O. (Hanau). **Neue silikatische Schutzschichten auf Metalloberflächen.** (Werkstoffe und Korrosion **9**, 423–424, 1959.)

Beschrieben wird eine neue silikatische Schutzschicht für Metalloberflächen, die eine Dicke von einigen μ besitzt und einfacher aufzubringen ist als die bekannte Emaillierung. Sie besitzt gegenüber Lacken und Anstrichen den Vorteil der Unbrennbarkeit und Temperaturbeständigkeit bis 400° C und beeinträchtigt den Metallglanz der Oberflächen nicht. *F. Peters* (Hagen/W)

Matting, A. (Inst. f. Werkstoffkunde d. T.H. Hannover). **Das Kleben von Leichtmetallen.** (Industrie-Anzeiger **80**, 1029–1030, 1958.)

Die Zahl der Einflüsse auf Klebverbindungen ist beträchtlich. Neben der Vorbereitung wirkt sich die Art der Ausführung sowie der Baustoff und das Klebmittel entscheidend aus. Die bauliche Gestaltung weist typische Eigenarten auf, die beachtet werden müssen. Temperatur und Belastungsgrad können Festigkeitseinbußen und Kriechvorgänge von beträchtlichem Umfang zur Folge haben. Die Beanspruchungsgeschwindigkeit setzt den Widerstand gegen starke Beanspruchung herauf. Durch energiereiche Strahlen können in Kälte und Wärme Eigenschaftsänderungen ausgelöst werden. *F. Peters* (Hagen/W.)

Riggi, A. (Turin, Italien). **Luftverunreinigung und Entstaubung in einer Gießerei.** (Gießerei **45**, 575–582, 1958.)

Eingehend werden die in der Eisen- und Leichtmetallgießerei der Fiat-Werke in Turin eingesetzten Absaugeanlagen für Schmelzöfen, Form- und Gießbänder sowie Putz- und Schleifmaschinen beschrieben. Des weiteren wird auf die mit den bestgeeigneten Geräten durchgeführten Untersuchungen zur Bestimmung der Luftverunreinigung eingegangen. *F. Peters* (Hagen/W.)

Roever, W. (Duisburg). **Über die Wirkung grenzflächenaktiver Stoffe als Zusatz zur Zinkstaubzementation von Cadmium und Thallium.** (Erzmetall **11**, 586–593, 1958.)

Nach einem neuartigen Verfahren zur Zementation von Cadmium u. Thallium aus unreinen Zinklaugen werden zur Stabilisierung der abgeschiedenen Metalle stark oberflächenaktive Stoffe in geringen Mengen von 10–30 mg/l zugegeben. Die Cadmium/Thallium-Zementate aus technischen Laugen sind oft sehr unbeständig und neigen zur schnellen Wiederauflösung, bedingt durch ungünstige physikalisch-chemische Beschaffenheit der Lösungen, insbesonders störende Fremdmetallgehalte. Grenzflächenaktive Zusätze vermögen den schädlichen Einfluß solcher Schwermetallsalze weitgehend aufzuheben. die Zementate werden beständig, grobkörniger und besser abtrennbar. Es wird versucht, die Wirkungsweise grenzflächenaktiver Zusätze zu deuten.
F. Peters (Hagen/W.)

Sauerwald, F. (Inst. f. physikal. Chemie mit Metall- u. Werkstofflaboratorium der Martin-Luther-Universität Halle/Saale). **Über synthetische Festkörper XV. Schlagsinterversuche kurzer Dauer.** (Z. f. Phys. Chem. **209**, 206–221, 1958.)

Mit Kupfer werden Modellsinterversuche an Proben mit kalottenförmigen Oberflächen ausgeführt, die bei höheren Temperaturen aufeinandergeschlagen und dann abgeschreckt werden. Mit Kupferpulver werden Sinterversuche ausgeführt, bei denen das Pulver in einer Kupfermatrize bei höheren Temperaturen durch Schlag zusammengepreßt und unter sich und mit dem Matrizenmaterial verschweißt und dann abgeschreckt wird.

Die Anwendung des Schlages und der Abschreckung haben den Zweck, Diffusionsvorgänge normalen Ausmaßes auszuschalten und festzustellen, welche Festigkeiten bei der kürzesten, ein bis zwei Sekunden dauernden Berührung der Oberflächen während der Versuchstemperatur erreicht werden. Bei diesen Schlagsinterversuchen wurden Festigkeiten erreicht, die von der Größenordnung der sonst bei synthetischen Körpern erhaltenen sind. Der Effekt ist im untersuchten Bereich wesentlich von der Temperatur unabhängig und wird durch nachfolgende Glühungen nicht verbessert. Die Versuche erbringen den Nachweis, daß bei Sintervorgängen u. a. auch reine Adhäsions- oder Adsorptionsvorgänge eine Rolle spielen.
F. Peters (Hagen/W.)

Schäfer, A. (Inst. f. Metallurgie und Metallkunde an der T.H. München). **Betrachtungen über die Aktivierungsenergie und Kernwachstumsgeschwindigkeit bei der Rekristallisation von Kupfer.** (Metall **12**, 996–999, 1958.)

An vielkristallinem Elektrolytkupfer wurde die Kernwachstumsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Verformungsgrad für verschiedene Glühtemperaturen ermittelt. Aus Geschwindigkeitswerten, die sich aus einer fortlaufenden Rekristallisation ergaben, wurden die Aktivierungsenergie und eine Konstante A, die Rückschlüsse auf den Rekristallisationsmechanismus zulassen, bestimmt. Der ermittelte Wert der Aktivierungsenergie entspricht ungefähr dem der Selbstdiffusion. Die Konstante A stellt eine Geschwindigkeit dar. Auf Grund der vorliegenden Erkenntnisse muß die diffusionsartige Umgruppierung beim Kernwachstum verneint werden. *F. Peters* (Hagen/W)

Schreiner, H. (Lab. der Siemens-Schuckertwerke AG, Nürnberg). **Herstellung und Eigenschaften von Sinterbronze mit hoher Festigkeit und Dehnung.** (Z. Metallkde. **49**, 409–415, 1958.)

Sinterbronze läßt sich wegen des Dichtsinterns einer Oberflächenschicht nicht in der gleichen Weise wie andere Werkstoffe bis nahe an den theoretischen Wert verdichten. Durch Zusatz eines Stearinsäureesters zu dem Pulver können jedoch bei geeigneten Betriebsbedingungen Sinterbronzen hoher Dichte und Festigkeit hergestellt werden. Die Möglichkeiten dieses Verfahrens werden diskutiert.
F. Peters (HagenW./)

Hackerman, N. (Departm. of Chemistry, Univ. of Texas, Austin, Tex., USA). **Sorption, Oxydation und Passivität.** (Z. Elektrochem. **62**, 632–637, 1958.)

Die bei Passivierungserscheinungen beobachteten Initialeffekte werden einer vorübergehenden Veränderung zugeschrieben, die mit der Sorption eines passenden Sorbenten an das blanke Metall verbunden ist. Die dabei adsorbierte Menge entspricht etwa einer monomolekularen Schicht. Es wird allgemein angenommen, daß permanente Passivität von einem dünnen unlöslichen Film aus einer Verbindung des Metalls herrührt. Seine Entstehung wird so gedeutet, daß die Metallionen in die Adsorptionsschicht hineinwandern. Es wird vorausgesetzt, daß die Bildung eines fehlerfreien

und risselosen Filmes aus der Verbindung desto wahrscheinlicher erfolgt, je vollkommener sich die sorbierte monomolekulare Schicht vor Beginn der Metallionenwanderung ausgebildet hat. Die durch Temperaturerhöhung und hohes angelegtes Potential verursachte Verdickung der Filme führt zu Kristallisation und, wegen der Vermehrung der Korngrenzenwege, zu verstärkter Porosität, zu effektiven Rissen und zu gesteigerter Gitterdurchlässigkeit. *T. Zengerle* (Frankfurt a. M.)

Uhlig, H. H. (Departm. of Metallurgy, Massachusetts Inst. of Cambridge, Mass., USA). **Die Adsorptionstheorie der Passivität und das Fladepotential** .(Z. Elektrochem. **62**, 626–632, 1958.)

Verschiedene Autoren haben quantitative Messungen an primären Passivfilmen des Eisens durchgeführt und dabei die Dicke, die Bildungsstrommenge, die Fähigkeit, Chromoxyde zu oxydieren, und die p_H-Abhängigkeit des Fladepotentials untersucht. Die hierbei erzielten Ergebnisse lassen sich durch keines der bekannten Eisenoxyde erklären. In besserem Einklang mit den Resultaten steht die Vorstellung eines Passivfilmes, der sich aus chemisorbiertem, atomarem und molekularem Sauerstoff zusammensetzt. Durch thermodynamische Berechnungen wurden Eigenschaften des Filmes erklärt. Ein Passivfilm von chemisorbiertem Sauerstoff erfüllt die Forderung nach guter elektrischer Leitfähigkeit und Porenfreiheit. Er ist außerordentlich dünn, was mit *Tronsteads* Messungen an Passivfilmen auf rostfreien Stählen übereinstimmt.

T. Zengerle (Frankfurt a. M.)

17. Anstriche, Lacke, Harze, Wachse

Weber, H. H. (Lithopone-Lab. der Farbenfabr. *Bayer* AG., Leverkusen). **Messungen des Systems Pigment/Bindemittel mit dem Bayer-Rotationsviskosimeter.** (Farbe u. Lack **65**, 127–133, 1959.)

Das Fließverhalten einiger Weißpigmentanreibungen wurde mit dem Rotationsviskosimeter nach *J. Pawlowski* untersucht. Gerät, Meßmethode und Auswertung werden beschrieben. Das Fließverhalten einer Pigmentdispersion in einem organischen Bindemittel läßt sich demnach eindeutig durch eine Gleichung mit 4 Kenngrößen beschreiben. Für einen groben Vergleich zweier strukturviskoser Systeme genügen die physikalisch deutbaren Kenngrößen η_∞, die Viskosität bei hoher Schergeschwindigkeit, und τ_0, die Fließfestigkeit. Zweckmäßiger ist jedoch der Vergleich der Viskositätsflächen, d. s. die Flächen zwischen Fließkurve und Schergeschwindigkeitsachse. Systeme dieser Art sind meist strukturviskos und in ihrem Fließverhalten von verschiedenen Faktoren abhängig, von denen einige untersucht werden. Der aus der Praxis bekannte Einfluß der Pigmentkonzentration, der Art von Pigment, Verschnitt- und Bindemittel, der Teilchengröße des Pigments und der Meßtemperatur auf das Fließverhalten einer Pigmentdispersion läßt sich durch die Wirkung des Festkörperanteils, kombiniert mit der Grenzfläche zwischen Pigment und Bindemittel, erklären. Unter Verwendung einer Überlegung von *A. Einstein* wird gezeigt, daß von der Oberfläche des Pigments ausgehende Kräfte anzunehmen sind, die eine Hülle aus Bindemittelsubstanz schaffen, deren Dichte unter anderem von den auf das System wirkenden Scherkräften, den Eigenarten von Pigment, Substrat sowie Bindemittel und von der Meßtemperatur abhängig ist. Die Thixotropie wird als zeitabhängige Größe aufgefaßt. Diese ist schwer meßbar, doch lassen sich grobe Vergleichwerte gewinnen, entweder durch Ermittlung der Zerstörungszeit für den thixotropen Zustand oder durch die Messung der Hysteresisschleife, die man findet, wenn man die Schergeschwindigkeit ansteigen und dann wieder abfallen läßt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Fink-Jensen, P. (Physik. Lab. der Sadolin- und Holmblad A/S, København, Dänemark). **Mechanische Spektra als Mittel zum Verständnis von Deformationseigenschaften des Lackfilms.** (Farbe u. Lack **65**, 121–127, 1959.)

Der Zusammenhang zwischen mechanischen Spannungen und Deformationen, der die mechanischen Eigenschaften des Lackfilmes bedingt, kann innerhalb gewisser Grenzen mittels aus elastischen und viskosen Elementen (Federn und Dämpfungstöpfen) aufgebauter Modelle beschrieben werden. Die mechanischen Spektra sind Kurven, die über Retardationszeit und Relaxationszeit die Struktur der Modelle angeben. Auf dieser Basis werden die Einflüsse von Deformationsgeschwindigkeit und Temperatur auf die Dehnbarkeit diskutiert. Eindringhärte und Pendelhärte werden qualitativ zum Retardationsspektrum in Beziehung gesetzt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Talen, H. W. u. *P. F. Hover* (Verfinstituut T.N.O., Rijswijk, Niederlande). **Über die Filmbildung von Dispersionsanstrichen und einige Eigenschaften dieser Filme.** (Dtsch. Farben-Z. **13**, 50–55; 92–100, 1959.)

Der Verlauf der Filmbildung bei der Trocknung wäßriger Polymerdispersionen (Latices) wurde untersucht. Dabei wurden Zugdehnungsversuche an freien Filmen vorgenommen, die aus einer unplastifizierten und einer plastifizierten Polyvinylacetatdispersion sowie aus Lösungen eines harzförmigen Polyvinylacetats gebildet waren. Diese führten zu der Aufstellung eines Mechanismus der Filmbildung in Anlehnung an die Auffassungen von *Brown* (J. Polymer Sci. **22**, 423, 1956). Danach werden die in Wasser gelösten Emulgatoren usw. zusammen mit dem Dispersionswasser zwischen den Polymerteilchen zur Oberfläche ausgepreßt, wo das Wasser verdampft und die gelösten Stoffe in dünner Schicht zurückbleiben und keinen merklichen Einfluß auf die Eigenschaften des Films ausüben. Diese Auffassung wird durch elektronenmikroskopische Aufnahmen der verschiedenen Filmoberflächen bestätigt. Weiter wird gezeigt, daß sich auch die Verteilung von Pigmenten in von Polymerdispersionen gebildeten Filmen durch den vorgeschlagenen Mechanismus erklären läßt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Riese, W. A. (Krefeld). **Über Anstrichmängel bei Dispersionsfarben und ihre Verhütung.** (Farbe u. Lack **65**, 72–75, 1959.)

Die bei Verarbeitung (durch unterschiedliche Absorptionseigenschaften der streichenden Untergründe), Lagerung (durch Korrosion der Gebinde, Viskositätsänderungen, Farbtonänderungen, Frost) oder Bewitterung (Verlust der Haftfestigkeit, Verfärbung, Ausführungsfehler) von Polyvinylacetat-Latices auftretenden Anstrichmängel werden besprochen und zweckmäßige Methoden zu ihrer Verhütung diskutiert. Besondere Aufmerksamkeit findet die Wirkung nichtionischer Additive.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

18. Netz-, Wasch- und Reinigungsmittel

Kashiwagi, K. M. (Mitsuwa Chem. Lab., Marumiya Co., Ltd., Terajima-machi 8, Sumida-ku, Tokio, Japan). **Die Rolle der kationischen Gruppe in sulfatierten Waschmitteln.** (J. Colloid Sci. **13**, 618–620, 1958.)

Das Morpholin-, das Triäthanolamin- und das Pyridinsalz der Dodecylschwefelsäure geben als monomolekulare Filme auf einer Wasseroberfläche annähernd identische Schub-Fläche-Diagramme. Die aus den Oberflächenspannungs-Konzentrationskurven ermittelten kritischen Mizellbildungskonzentrationen betragen $4{,}3 \cdot 10^{-3}$ Mol/l für das Morpholin- und $4{,}8 \cdot 10^{-3}$ Mol/l für das Triäthanolaminsalz. *H. Lange* (Düsseldorf)

Harris, J. C. (Dayton, O., USA). **Suspensionsvermögen von Reinigungsmitteln in Gegenwart von Substrat.** (Text. Res. J. **29**, 99–118, 1959.)

Es wird eine sehr ausführliche Übersicht über fremde Arbeiten sowie eigene Arbeiten des Verfassers gegeben (77 Literaturzitate). Die Verhinderung der Schmutzablagerung durch oberflächenaktive Stoffe wird durch Polyphosphate und Silikate, insbesondere bei Ausschaltung der Ca-Ionen, unterstützt. Besonders wirkungsvoll sind nichtionische oberflächenaktive Stoffe. Ausführlich diskutiert wird die Rolle der Carboxymethylzellulose, besonders in Zusammenhang mit der Frage ihrer Adsorption. Die Markierung mit Isotopen verspricht bessere Ergebnisse als die bisher meist angewandte Methode der Reflexionsmessung.
A. Sippel (Freiburg i. Br.)

19. Industrielle Verfahrenstechnik

Berg, P. W. (Lab. f. Mörtel, Glas und Keramik, Techn. Hochschule, København, Dänemark). **Umlaufhomogenisierung als neues Verfahren.** (Chem.-Ing.-Techn. **31**, 20–21, 1959.)

Gegenüber der Kreislaufmahlung wird die Umlaufhomogenisierung als neues Verfahren beschrieben. Die Umlaufhomogenisierung hat neben der Energieersparnis den Vorteil, daß eine besondere Druckerzeugung für die Homogenisierung, z. B. durch eine Pumpe, meist entbehrlich ist. Durch Kombination einer Zentrifuge mit einer Homogenisiermaschine kann nämlich der in der Zentrifuge entstehende Druck zur Homogenisierung ausgenutzt werden. Die Homogenisierarbeit hängt von der Menge und der Viskosität der durchströmenden Flüssigkeit ab. Bei Milch ist die Homogenisierarbeit der Flüssigkeitsmenge proportional, da durch den Fettgehalt die Viskosität kaum beeinflußt wird.
T. Zengerle (Frankfurt a. M.)

Gemmer, E. (Frankfurt). **Oberflächenschutz durch Wirbelsintern und Flammspritzen** (Werkstoffe und Korrosion **9**, 421–423, 1958.)

Übersicht über Geräte und Verfahren, die beim Wirbelsintern und Flammspritzen auftretenden Kernprobleme, die verwendeten Kunststoffe, beschichtbare Stoffe und Einrichtung von Beschichtungswerkstätten. *F. Peters* (Hagen/W.)

Bressler, R. (Forschungsinst. Verfahrenstechnik der GVT an der TH Aachen). **Versuche über die Verdampfung von dünnen Flüssigkeitsfilmen.** (VDI-Z. **100**, 630–638, 1958.)

Der Vorgang des Verdampfens von Wasser in dünnen Flüssigkeitsfilmen, wie sie in Dünnschichtverdampfern vorhanden sind, wurde an ebenen Platten untersucht. Die beobachtete unterschiedliche und wechselnde Benetzung hatte verschiedene Ursachen. Im Gebiete der spontanen Blasenentstehung treten infolge der Rührwirkung der Blasen höhere Wärmeübergangszahlen auf, als sie nach der *Nusselt*schen Filmtheorie zu erwarten waren. Mit wachsendem Aufgabestrom steigt die Leistung eines Dünnschichtverdampfers zunächst an, bis die Heizfläche völlig benetzt ist, und fällt bei weiterer Erhöhung des Durchsatzes allmählich wieder ab, bis der Wärmewiderstand infolge zunehmender Filmdicke größer wird. Es gibt daher ein Optimum der Wärmeleistung, das für Wasser bei einem Rückstand von 25–50% des Durchsatzes liegt. *F. Peters* (Hagen/W.)

Cohen, P. (Div. of Industrial and Engg. Chem., Pittsburgh, Pa., USA). **Membran-Elektrodialyse von Reaktor-Kühlwasser unter Hochdruckbedingungen.** (Ind. Engg. Chem. **51**, 66–67, 1959.)

Ein Membran-Elektrodialysator ist in der Lage, das Kühlmittel von Druckwasserreaktoren zu reinigen. Die Bedingungen für die Reinigung werden angegeben. *T. Zengerle* (Frankfurt a. M.)

20. Sonstiges

Wolff, K. (Duisburg). **Siebböden und deren wirtschaftliche Verwendung.** (Industrie-Anzeiger **80**, 1017–1028, 1958.)

Die für den gewünschten Sieberfolg maßgebenden Faktoren, d. h. Sieböffnungen und deren Anordnung, Durchgangsquerschnitte der Sieböffnungen und der damit verbundene Durchgangswiderstand im Zusammenhang mit der Kornform und der Kornrauheit sowie der offenen Siebfläche und der Flächenbelastung unter Berücksichtigung der Siebbödenhauptgruppen, wurden erörtert. Weiterhin wird kurz auf die Sondersiebböden eingegangen. Eine grundsätzliche Stahlsiebbödensystematik erläutert die Möglichkeiten bei der Siebbodenwahl in Bezug auf Siebbodenhauptgruppen, Sieböffnungsformen, Durchgangsquerschnitte und Materialqualitäten. Nach Erläuterung der verschiedenen Materialqualitäten für Siebböden werden Betrachtungen über die Verschleißfestigkeit der Siebbodenstahlsorten im Zusammenhang mit den Materialkosten angestellt. Ferner ist ein Weg gezeigt worden, durch Lebensdauerkennlinien für Siebböden die Möglichkeit zu schaffen, verschiedene Siebbödenarten bei gleichen Einsatzbedingungen vergleichen zu können. Weiter wurde auf die Stützweiten bei nicht gespannten Siebböden sowie die Möglichkeit zur Armierung von Siebbelägen, d. h. die Verstärkung zur Erreichung der Schwingungsfestigkeit, eingegangen. Nach Beispielen für die Naß- und Trockensiebung wird die bisherige Siebbodenformung gestreift. *F. Peters* (Hagen/W.)

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Orginalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate und Berichte Dr. E. Ühlein, Frankfurt/M.
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Straße 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35
Satz und Druck: Universitätsdruckerei Mainz GmbH

Marburger Diskussionstagungen

Herausgegeben von
Prof. Dr. F. H. Müller – Marburg/Lahn

Band 1: Fester Zustand der hochpolymeren Substanzen

1. Diskussionstagung gehalten zu Marburg vom 16.–17. 5. 1950 *(Sonderausgabe aus Kolloid-Zeitschrift, Band 120)*
IV, 198 Seiten mit 162 Abb. 1951. Vergriffen

Band 2: Das Relaxationsverhalten der Materie

2. Diskussionstagung gehalten zu Marburg vom 2.–4. 10. 1953 *(Sonderausgabe aus Kolloid-Zeitschrift, Band 134)*
IV, 224 Seiten mit 122 Abb. 1953. Kart. DM 24,—

Band 3: Abhängigkeit der Eigenschaften Hochpolymerer von der Vorgeschichte des Materials

3. Diskussionstagung gehalten zu Bad Nauheim vom 22.–23. 4. 1958 *(Sonderausgabe aus Kolloid-Zeitschrift, Band 165)*
IV, 142 Seiten mit 149 Abbildungen. 1959. Kart. DM 20,—

Dr. Dietrich Steinkopff Verlag
Darmstadt

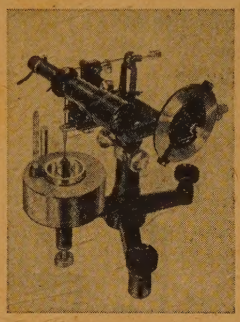
Gesucht werden:

Kolloid-Zeitschrift
Bände 16, 79, 81, 82, 86, 89–95, 99, 100, 109,
135 (evtl. nur Heft 1),
140 (evtl. nur Heft 2–3)

Kolloid-Beihefte
Bände 7, 51–54

Angebote erbeten an:

Dr. Dietrich Steinkopff Verlag
Darmstadt · Holzhofallee 35



KRÜSS

Mikro-Photometer
Monochromatoren
Spektrographen
Spektroskope
Kolorimeter
Tensiometer
Photometer

A. KRÜSS
HAMBURG 39
Gertigstraße 31

Interfacial Tensiometer nach Lecomte du Noüy zum Messen der Oberflächen- und Grenzflächenspannungen von Flüssigkeiten

Fortschritte der Immunitätsforschung

Herausgegeben von
Prof. Dr. H. Schmidt – Freiburg i. Br.

Band 1: H. Schmidt,
Die Konglutination – Das Komplement
XII, 124 Seiten mit 8 Abb. 1959.
Kart. DM 20,—

Band 2: H. Schmidt,
Das Properdin
Etwa VIII, 120 Seiten mit ca. 15 Abb. 1959.
Kart. ca. DM 20,—

Kostenloser Prospekt auf Anforderung

Dr. Dietrich Steinkopff Verlag
Darmstadt

Ultrarotspektroskopie

Zwei sich ergänzende ausgezeichnete Laborbücher:

Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution

Von Dr. L. J. Bellamy-London
Übersetzt von Dr. W. Brügel-Ludwigshafen am Rhein
XVI, 300 Seiten mit 35 Abbildungen. 1955
Ganzln. DM 24,—

Einführung in die Ultrarotspektroskopie

Von Dr. W. Brügel-Ludwigshafen a. Rhein
(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Bd. 62)
2. Auflage. XII, 404 Seiten mit 166 Abb. 1957. Brosch. DM 49,—, Ganzln. DM 52,—

Ob Industrielabor oder Hochschulforschungsinstitut – wo immer heute ultrarotspektroskopisch gearbeitet wird, dürfen die Bücher von Bellamy und Brügel nicht fehlen!

Ausführlicher Prospekt auf Anforderung

Dr. Dietrich Steinkopff Verlag
Darmstadt

ILED IN STACKS
200ct1959

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte von **Originalbeiträgen** und **wissenschaftlichen Kurzberichten** sind zu senden an:
Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Georg-Voigt-Str. 1 oder
Prof. Dr. J. Stauff, Bad Soden (Taunus), Waldstr. 25a.
Berichte, Sammelreferate und **Referate** an:
Dr. E. Ühlein, Frankfurt a. M.-West, Schloßstr. 61.
Patentberichte an:
Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter, München 15, Pettenkoferstr. 21.
Rezensionsexemplare und **sonstige redaktionelle und geschäftliche Mitteilungen** an:
Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, Holzhofallee 35.

Der Eingang der Manuskripte wird umgehend bestätigt. Ihr Inhalt muß — außer im Fall der Berichte — unveröffentlicht sein. Die Verantwortung für den Inhalt tragen die Autoren selbst.
Eine Honorierung findet nicht statt, außer bei angeforderten Sammelreferaten und Tagungsberichten.
75 Sonderdrucke erhalten die Autoren frei, weitere Exemplare auf ausdrücklichen Wunsch gegen Berechnung.
Die Manuskripte müssen leserlich und einseitig mit Schreibmaschine in deutscher, englischer oder französischer Sprache abgefaßt sein. In Fällen, bei denen zur Vermeidung langer Korrekturfristen (Übersee) die Korrektur von der Redaktion erledigt werden soll, ist zweckmäßigerweise das Manuskript im Doppel einzusenden. Eine kurze Zusammenfassung ist anzufügen. Abbildungen sind mit Legenden zu versehen und als klischierfähige Zeichnungen einzureichen, in denen die Beschriftung mit weichem Bleistift eingetragen ist. Formeln bitte deutlich schreiben, insbesondere griechische Buchstaben und Indices. Die Zahl der Abbildungen und Tabellen ist auf das unbedingt Notwendige zu beschränken.
Nicht diesen Bedingungen entsprechende Manuskripte werden zurückgesandt.
Für Literaturangaben gelten die üblichen Regeln. Literaturverzeichnis ist am Schluß zusammenzufassen.
Wissenschaftliche Kurzberichte (Umfang bis zu 2 Schreibmaschinenseiten) erscheinen im allgemeinen innerhalb eines Monats.
Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. Mit der Übergabe des Manuskripts überträgt der Verfasser dem Verlag auch das Recht, die Herstellung von photomechanischen Vervielfältigungen seines Beitrages oder eines Teiles desselben nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens vom 14. 6. 1958 zu genehmigen. Diese Genehmigung bezieht sich nur auf die Herstellung von photomechanischen Vervielfältigungen in gewerblichen Unternehmen zum innerbetrieblichen Gebrauch. Das Abkommen sieht vor, daß 50% des Reinerlöses zu Gunsten eines Urheberfonds verbucht werden.
Die Kosten für nachträgliche Autorenkorrekturen erreichen häufig ein für den Verlag untragbares Maß. Autorenkorrekturen-Kosten können daher nur bis zu einem Betrag von 10% der gesamten Satzkosten vom Verlag getragen werden. Darüber hinaus entstehende Autorenkorrekturen werden dem Autor in Rechnung gestellt.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich in 1 Heft zu 96 Druckseiten, 2 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Jährlich erscheinen 6 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung. Die Zeitschrift wird automatisch zur Fortsetzung weiter geliefert, sofern nicht vier Wochen vor Schluß des Berechnungszeitraumes eine Abbestellung vorliegt. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie durch den Verlag zu beziehen. Für jedes Photokopierblatt eines Beitrages oder Beitragsteiles aus dieser Zeitschrift ist eine Wertmarke von DM —,30 zu verwenden. Diese Wertmarken sind bei der Inkassostelle für Photokopiergebühren beim Börsenverein des Deutschen Buchhandels e. V., Frankfurt a. M., erhältlich. — Alle geschäftlichen Mitteilungen werden an den **Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, Holzhofallee 35,** Telefon 2966, erbeten. Schriftverkehr betr. Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West,** Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 77 50 36 (Postscheckkonto Frankfurt a. M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden:
Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Deutsche Bank Darmstadt Nr. 46626

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

Printed in Germany